



Etude de quelques composés à électrons f non appariés

Edgar Soulié

► To cite this version:

Edgar Soulié. Etude de quelques composés à électrons f non appariés. Autre. Université de Paris, 1977. Français. NNT : . tel-00935321

HAL Id: tel-00935321

<https://theses.hal.science/tel-00935321>

Submitted on 23 Jan 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

B.12

ETUDE DE QUELQUES COMPOSES
A ELECTRONS f NON APPARIES*par**Edgar SOULIE*

DIVISION DE CHIMIE

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Rapport CEA-R-4849

1977

Na*

SERVICE DE DOCUMENTATION

PLAN DE CLASSIFICATION DES RAPPORTS ET BIBLIOGRAPHIES CEA

(Classification du système international de documentation nucléaire SIDON/INIS)

A 11	Physique théorique	C 30	Utilisation des traceurs dans les sciences de la vie
A 12	Physique atomique et moléculaire	C 40	Sciences de la vie : autres études
A 13	Physique de l'état condensé	C 50	Radioprotection et environnement
A 14	Physique des plasmas et réactions thermonucléaires		
A 15	Astrophysique, cosmologie et rayonnements cosmiques	D 10	Isotopes et sources de rayonnements
A 16	Conversion directe d'énergie	D 20	Applications des isotopes et des rayonnements
A 17	Physique des basses températures		
A 20	Physique des hautes énergies	E 11	Thermodynamique et mécanique des fluides
A 30	Physique neutronique et physique nucléaire	E 12	Cryogénie
		E 13	Installations pilotes et laboratoires
B 11	Analyse chimique et isotopique	E 14	Explosions nucléaires
B 12	Chimie minérale, chimie organique et physico-chimie	E 15	Installations pour manipulation de matériaux radioactifs
B 13	Radiochimie et chimie nucléaire	E 16	Accélérateurs
B 14	Chimie sous rayonnement	E 17	Essais des matériaux
B 15	Corrosion	E 20	Réacteurs nucléaires (en général)
B 16	Traitement du combustible	E 30	Réacteurs nucléaires (types)
B 21	Métaux et alliages (production et fabrication)	E 40	Instrumentation
B 22	Métaux et alliages (structure et propriétés physiques)	E 50	Effluents et déchets radioactifs
B 23	Céramiques et cermets		
B 24	Matières plastiques et autres matériaux	F 10	Economie
B 25	Effets des rayonnements sur les propriétés physiques des matériaux	F 20	Législation nucléaire
B 30	Sciences de la terre	F 30	Documentation nucléaire
		F 40	Sauvegarde et contrôle
C 10	Action de l'irradiation externe en biologie	F 50	Méthodes mathématiques et codes de calcul
C 20	Action des radioisotopes et leur cinétique	F 60	Divers

Rapport CEA-R-4849

Cote-matière de ce rapport : B.12

DESCRIPTION-MATIERE (mots clefs extraits du thesaurus SIDON/INIS)

<i>en français</i>	<i>en anglais</i>
[00] STRUCTURE ELECTRONIQUE STRUCTURE CRISTALLINE CHAMP CRISTALLIN MODELES ATOMIQUES COUPLAGE L - S SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE HAMILTONIENS NIVEAUX D'ENERGIE	[00] ELECTRONIC STRUCTURE CRYSTAL STRUCTURE CRYSTAL FIELD ATOMIC MODELS L - S COUPLING MAGNETIC SUSCEPTIBILITY HAMILTONIANS ENERGY LEVELS
[01] COMPOSES D'URANIUM COMPLEXES D'URANIUM STEREOCHIMIE ETATS DE VIBRATION COORDINATS SPECTRES D'ABSORPTION SPECTRES INFRAROUGES EFFET RAMAN RESONANCE MAGNETIQUE	[01] URANIUM COMPOUNDS URANIUM COMPLEXES STEREOCHEMISTRY VIBRATIONAL STATES LIGANDS ABSORPTION SPECTRA INFRARED SPECTRA RAMAN EFFECT MAGNETIC RESONANCE
[02] OXYDES DE NEODYME INTERACTION DE CONFIGURATION	[02] NEODYME OXIDES CONFIGURATION INTERACTION

RAPPORT CEA-R-4849. - SOULIE Edgar.

ETUDE DE QUELQUES COMPOSES A ELECTRONS f NON APPARIES.

Sommaire.- La théorie du champ de coordonnats est appliquée à des composés de l'uranium (V) (configuration f^1), de l'uranium (IV) (f^2), et au sesquioxyde de néodyme hexagonal $A-Nd_2O_3$ (f^3). En réinterprétant les spectres d'absorption électronique et de résonance paramagnétique de UF_6Cs , on détermine la constante de couplage spin-orbite, les paramètres de champ cristallin intrinsèques de Newman, et les facteurs de réduction du moment angulaire orbital, qui indiquent un effet de covalence σ sur les orbitales 5f. Les spectres de diffusion Raman et de 5MN du carbone 13 de $U(NCS)_6[N(C_2H_5)_4]_4$ dissous dans CD_3NO_2 permettent de montrer que la coordinence cubique de l'uranium, connue dans le solide, persiste en solution. La variation thermique de la susceptibilité magnétique de ce complexe, interprétée de façon quantitative, conduit à la description des niveaux d'énergie de la configuration f^2 . Pour $U(CH_3-CO-CH-CO-CH_3)_4$, l'interprétation de la courbe de susceptibilité conduit à la prédiction de l'anisotropie de susceptibilité et au calcul de la densité de spin non apparié sur le proton méthinique. Enfin, on a mis en évidence par résonance magnétique du proton un nouveau réactif de déplacement chimique : $U(CF_3-CO-CH-CO-C_6H_5)_4$.

1977

309 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

RAPPORT CEA-R-4849. - SOULIE Edgar.

A STUDY OF A FEW COMPOUNDS WITH UNPAIRED f ELECTRONS.

Summary.- Ligand field theory is applied to compounds of uranium (V) (configuration f^1), uranium (IV) (f^2), and to hexagonal neodymium sesquioxide $A-Nd_2O_3$ (f^3). The reinterpretation of the electronic absorption and paramagnetic resonance spectra of UF_6Cs allows a determination of the spin-orbit coupling constant, the Newman intrinsic crystal field parameters, and the orbital angular momentum reduction factors, pointing to a degree of σ covalence for the 5f orbitals. Raman diffusion and carbon 13 5MR spectra of $U(NCS)_6[N(C_2H_5)_4]_4$ dissolved in CD_3NO_2 show that cubical coordination for uranium, known for the solid, is maintained in solution. Thermal variation of the magnetic susceptibility of this complex, quantitatively interpreted, leads to the description of the energy levels of f^2 configuration. For $U(CH_3-CO-CH-CO-CH_3)_4$, the interpretation of the susceptibility curve results into the prediction of the susceptibility anisotropy, and the calculation of the unpaired spin density on the methin proton. Last, it was shown by proton magnetic resonance that $U(CF_3-CO-CH-CO-C_6H_5)_4$ behaves as a chemical shift reagent.

1977

309 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

ORSAY
Série A
N° d'ordre
1801

T H E S E

PRESENTEE

**A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Edgar SOULIE

**ETUDE DE QUELQUES COMPOSES
A ELECTRONS f NON APPARIES**

Soutenue le 16 mars 1977, devant la Commission d'Examen

MM.	J.	FRIEDEL	Président
	P.	CARO	
	O.	KAHN	
	B.	KANELLAKOPULOS	Examineurs
	D.	MASSIGNON	
	P.	RIGNY	

- Rapport CEA-R-4849 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Division de Chimie
Service de Chimie Physique

ETUDE DE QUELQUES COMPOSES
A ELECTRONS f NON APPARIES

par

Edgar SOULIE

- Juillet 1977 -

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay du Commissariat à l'Energie Atomique.

Que Monsieur FREJACQUES, Chef de la Division de Chimie, et Monsieur MASSIGNON, Chef du Service de Chimie Physique, soient remerciés pour les facilités dont j'ai bénéficié au C.E.A.

Monsieur le Professeur FRIEDEL a toujours porté un intérêt bienveillant à mes recherches, et je le remercie pour les conseils qu'il m'a donnés au cours de nos entretiens.

Je remercie vivement Monsieur RIGNY, qui m'a suggéré d'entreprendre l'étude de la structure électronique des composés d'uranium et en a suivi la progression ; nous avons eu de nombreuses discussions passionnantes et animées qui m'ont aidé à clarifier un certain nombre des idées développées dans ce travail.

Au Laboratoire des Terres Rares de Bellevue, Monsieur CARO m'a toujours réservé un excellent accueil. Je lui suis reconnaissant de tout ce que j'ai appris lors de mes nombreuses visites, qui ont été l'occasion de contacts très appréciés avec les membres de son équipe, en particulier Mademoiselle BEAURY, Madame DEROUET, Madame FAUCHER.

Il m'est agréable de remercier Monsieur KAHN, Professeur, pour le grand plaisir qu'il me fait en acceptant de participer au Jury, et pour la tâche de rapporteur qu'il a bien voulu assumer.

Le Dr. KANELAKOPOULOS a eu l'amabilité de me témoigner de l'estime pour mon travail ; je suis sensible à l'honneur qu'il me fait en venant de Karlsruhe sanctionner cette thèse.

Ce travail doit beaucoup aux chimistes du Département de Génie Isotopique qui ont synthétisé les composés étudiés, et commencé leur étude spectroscopique, Madame COSTES, Messieurs FOLCHER, LUCE, MARQUET-ELLIS. Je les remercie également pour les discussions que nous avons eues. Que Madame CHARPIN et Monsieur DRIFFORD soient remerciés pour de nombreux entretiens fructueux sur les structures cristallines et la spectroscopie de Raman.

Jamais mes programmes n'auraient pu fonctionner sans le concours efficace des membres du Groupe Assistance Programmation de la C.I.S.I. Je suis heureux de les remercier ici.

Monsieur HAMMANN m'a accueilli dans son laboratoire durant trois mois et m'a initié aux mesures de chaleur spécifique à basse température. Lui et Monsieur GERARD DENEUVILLE m'ont constamment aidé à mettre en place et faire fonctionner l'expérience. Je les en remercie.

A deux personnes enfin, je voudrais exprimer ma profonde gratitude pour leur appui :

Gordon GOODMAN, qui durant son séjour à Saclay, m'a guidé dans la difficile analyse des spectres électroniques ;

et Max TOURNARIE, qui m'a initié aux problèmes d'ajustement et m'a énormément facilité l'utilisation de son programme.

SOMMAIRE

- CHAPITRE I - INTRODUCTION

- CHAPITRE II - CONFIGURATION f^1

Spectroscopie vibrationnelle et structure électronique de quelques halogénouranates (V)

II.1 - Les structures cristallines

- a) Structure cristalline de UF_6Cs
- b) Structure cristalline de UF_6NO
- c) Rayon ionique et covalence de la liaison Uranium-Fluor
- d) Structure cristalline des sels de UCl_6^- et UBr_6^-
- e) Structure cristalline des complexes UF_8M_3

II.2 - Structure vibrationnelle de UF_6Cs et UCl_6Cs

- a) Structure vibrationnelle de UF_6^-
 - Fréquence des modes normaux et effet de solvant
 - Déformation locale
 - Détermination des constantes de force
 - Comparaison de UF_6^- avec UF_6 , NpF_6 et PuF_6
- b) Structure vibrationnelle de UCl_6^-

II.3 - Structure électronique des anions UF_6^- , UCl_6^- et UF_8^{---}

- a) Introduction
- b) Spectre d'absorption de UF_6Cs
- c) Covalence de la liaison U-F et résonance paramagnétique électronique
- d) Déformation de l'octaèdre UF_6^- et anisotropie de tenseur g
- e) Nouvelle approche de la détermination des paramètres de l'hamiltonien
- f) Modèle de superposition de Newman
- g) Application à UF_6Cs
- h) Application à UF_6NO
- i) Application à UF_8Cs_3 et $\text{UF}_8(\text{NH}_4)_3$
- j) Structure électronique de UCl_6Cs
- k) Structure électronique de $\text{UBr}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$
- l) Structure électronique de NpF_6
- m) Additif : un autre modèle pour la structure électronique des systèmes $5f^1$

II.4 - Conclusion sur l'uranium (V)

Annexe au Chapitre II : Le comportement étonnant de UF_6NO

- CHAPITRE III - CONFIGURATION f^2

L'uranium (IV) : rôle de la symétrie en spectroscopie et en magnétochimie

III.1 - Introduction générale

III.2 - Stéréochimie en phase solide

- a) Stéréochimie en coordinence 8 et rôle des électrons f
- b) Coordinences 9, 10 et au-delà
- c) Les composés polyhapto

III.3 - Stéréochimie en solution et labilité : l'exemple de $\text{U}(\text{tfba})_4$

- a) Introduction
- b) Coordinence et labilité dans $\text{U}(\text{tfba})_4$
- c) Article sur $\text{U}(\text{tfba})_4$

III.4 - Etude d'un complexe à haute symétrie $\text{U}(\text{NCS})_8 \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$

- a) Introduction
- b) Article sur $\text{U}(\text{NCS})_8 \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$
- c) Susceptibilité magnétique d'un ion de configuration f^2 en champ cristallin cubique : présentation de l'article et article
- d) Structures en phase solide et en solution. Peut-on les déduire des spectres optiques ?
- e) Faut-il remettre en cause la structure cristalline de $\text{U}(\text{NCS})_8 \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$?

III.5 - Susceptibilité magnétique et champ cristallin de quelques composés de basse symétrie

- a) Choix des composés
- b) $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$
- c) $\text{U}(\text{acac})_4$
- d) $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- e) Conclusion et travaux futurs

III.6 - Résumé et conclusion

Appendice : Résonance paramagnétique électronique de l'uranium (IV).

- CHAPITRE IV - NIVEAUX D'ENERGIE ELECTRONIQUE DU NEODYME
TRIVALENT DANS L'OXYDE Nd_2O_3

IV.1 - Introduction

IV.2 - Structure cristalline

IV.3 - Description du spectre d'absorption optique et des courbes de
susceptibilité magnétique parallèle et perpendiculaire

IV.4 - Hamiltonien électronique en champ cristallin

1 - L'ion libre

- a) Introduction
- b) Aperçu de la méthode
- c) Répulsion électrostatique
- d) Interaction spin-orbite

2 - L'ion Nd^{3+} dans un champ cristallin de symétrie C_{3v}

IV.5 - Interprétation des faits expérimentaux

- a) Introduction
- b) Paramètres de l'ion libre
- c) Détermination approchée des paramètres de champ cristallin
- d) Simulation de la structure électronique de $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$
- e) Conclusion

IV.6 - L'oxyde et l'oxysulfure de néodyme

- a) Comparaison dans l'échelle néphélauxétique
- b) Tentative d'évaluation des paramètres intrinsèques

IV.7 - Conclusion

Annexe : La formule de Van Vleck pour les ions de Kramers

- CHAPITRE V - CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

- Liste des Tableaux
- Liste des Figures

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'objet de ce travail est l'étude de la structure électronique de quelques composés où un élément du tableau périodique de Mendeleev possède un ou plusieurs électrons f non appariés localisés sur l'ion de terre rare (configuration $4f$) ou d'actinide (configuration $5f$). On sait maintenant que si la configuration des atomes neutres ou des ions ionisés une ou deux fois est complexe, $[Rn] 5f^3 6d^1 7s^2$ pour l'uranium, par exemple, la configuration des espèces ionisés au moins trois fois ne comporte que des électrons f en dehors du coeur de xénon ou de radon.

Notre approche est donc semi-empirique, en ce sens que nous nous servons, d'une part, de modèles théoriques et, d'autre part, des mesures spectroscopiques et magnétochimiques. Bien que nous ayons directement contribué à l'acquisition de données expérimentales, qu'il s'agisse des spectres de résonance paramagnétique électronique ou de résonance magnétique nucléaire, et de quelques spectres d'absorption infrarouge, notre travail a essentiellement porté sur l'interprétation des spectres et des mesures de susceptibilité magnétique.

L'analyse détaillée de la structure électronique, en particulier, s'appuie sur des programmes de calcul sur ordinateur originaux et spécifiques des configurations étudiées. Nos calculs conduisent à la détermination de quelques paramètres physiques que des calculs *ab initio* ne sont guère susceptibles de fournir, qu'il

s'agisse des constantes de force déduites des fréquences vibrationnelles, des déplacements chimiques paramagnétiques et de la densité de spin non apparié, ou enfin des paramètres de l'hamiltonien électronique.

La complexité de la structure électronique de la couche $4f^N$ ou $5f^N$ non pleine dépend du nombre d'états $^{(+)} C_{14}^N = \frac{14!}{N! (14-N)!}$ de la configuration f^N . Aussi nous sommes-nous limité à quelques cas relativement simples, en nous intéressant aux configurations f^1 , f^2 et f^3 .

La configuration f^1 est la plus simple des trois, et de très loin.

C'est la configuration du cérium trivalent, du protactinium tétravalent, de l'uranium pentavalent, du neptunium hexavalent, du plutonium heptavalent, récemment découvert, et probablement du thorium trivalent.

Diverses expériences et mesures ont été réalisées à Saclay au Département de Physico-Chimie, puis au Département de Génie Isotopique sur une série de composés de l'uranium (V), UF_6Cs , UF_6Li , UF_6Na , UF_6NO , UF_6NO_2 , UF_8Cs_3 , UCl_6Cs , pour n'en citer que quelques-uns.

Nous avons choisi d'étudier prioritairement UF_6Cs pour lequel on dispose des données les plus complètes. A la suite de la parution d'un article de J.L. RYAN en 1971, il était devenu clair que l'interprétation antérieurement proposée du spectre d'absorption de UF_6Cs était fautive. D'autre part, l'observation de deux raies de résonance paramagnétique électronique indique une forte anisotropie du tenseur g , qui nous a suggéré que l'hypothèse simplificatrice de DIANOUX et RIGNY - un champ cristallin de symétrie octaédrique (O_h) et un champ cristallin supplémentaire de symétrie D_{3d} traité comme une perturbation du premier ordre - n'était sans doute pas bonne.

(+) Ce nombre d'états n'est pas $(14)^N$ à cause du principe d'exclusion de Pauli et du principe d'indiscernabilité des électrons.

Ces données spectroscopiques, d'une part, et les mesures de susceptibilité magnétique, d'autre part, avaient été interprétées séparément. Nous nous sommes proposé au contraire d'entreprendre une interprétation quantitative de l'ensemble de ces résultats expérimentaux dans le cadre d'un même modèle, estimant que le succès éventuel de cette entreprise constituerait une confirmation à la fois de la validité du modèle et des valeurs des paramètres ajustables.

Dans le modèle utilisé, l'hamiltonien électronique comporte un terme de couplage spin-orbite et des termes de champ cristallin pour la symétrie D_{3d} .

Pour les termes de champ cristallin, nous faisons l'hypothèse de superposition de NEWMAN. Le champ cristallin se décrit comme la somme algébrique des champs cristallins de chaun des coordnats pris séparément ; le nombre de paramètres ajustables nécessaires pour déterminer le champ cristallin se trouve ramené de six à trois ou quatre dans le cas des ions UX_6^- (selon que la déformation de l'octaèdre est connue ou non).

Pour le terme de couplage spin-orbite comme pour l'hamiltonien Zeeman, on admet que les éléments de matrice du moment angulaire orbital subissent une diminution en raison du mélange des orbitales du métal avec des combinaisons linéaires des orbitales des coordnats de même symétrie. Suivant en cela EISENSTEIN et PRYCE, nous avons supposé que deux paramètres suffisaient à décrire la réduction de tous les éléments de matrice du moment angulaire orbital. EDELSTEIN estime au contraire que quatre paramètres sont nécessaires ; mais d'une part, notre travail était achevé au moment où nous avons eu connaissance du sien et, d'autre part, les données expérimentales restent insuffisantes pour appliquer le modèle d'EDELSTEIN.

En symétrie cubique ou octaédrique (groupe O_h) pour une configuration f^1 , deux des cinq niveaux d'énergie électronique sont dégénérés d'ordre 4 (représentation Γ_g) alors que le théorème de Kramers stipule seulement que la dégénérescence est d'ordre pair. Ces deux niveaux présentent donc une dégénérescence

orbitale. Il est donc possible que l'abaissement de symétrie observé pour les ions UF_6^- et UF_8^{---} dans les solides résulte de la nécessité de lever cette dégénérescence orbitale d'après le théorème de Jahn et Teller. Mais d'autres facteurs, comme la taille des cations, interviennent pour déterminer l'arrangement précis des atomes dans le cristal, et il nous semble que des calculs d'énergie relatifs aux espèces UF_6^- et UF_8^{---} - qui n'étaient pas l'objet de notre travail - permettraient de mieux discerner le rôle de l'effet Jahn-Teller dans les composés correspondants.

La seconde partie a trait à quelques composés de l'uranium (IV), de configuration f^2 . Nous nous proposons en particulier de déterminer pour quelques composés comment la dégénérescence de cette configuration est levée. Les configurations f^2 , f^3 , ..., f^{12} diffèrent essentiellement des configurations f^1 et f^{13} par les termes de répulsion électrostatique $\sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ qu'il faut ajouter à l'hamiltonien électronique :

$$\mathcal{H} = \sum \vec{l} \cdot \vec{s} + V(r)$$

(où \vec{l} et \vec{s} désignent le moment angulaire orbital et le spin, \sum la constante de couplage spin-orbite, et V le potentiel dû à l'environnement de l'ion).

Les travaux antérieurs, de GOODMAN, HUTCHINSON et SATTEN, en particulier, ont montré que les différents termes de l'hamiltonien électronique, répulsion électrostatique, couplage spin-orbite et champ cristallin, sont du même ordre de grandeur.

Cette situation diffère beaucoup de celle des ions à couche 3d incomplète, où le couplage spin-orbite est toujours petit vis-à-vis de la répulsion électronique et du potentiel cristallin. Dans ces ions, le potentiel cristallin est généralement plus petit que la répulsion électronique (composés dits à "spin fort"), et parfois plus grands comme dans l'ion ferrocyanure $Fe(CN)_6^{---}$ (composés dits à "spin faible").

D'autre part, les spectres des composés de l'uranium (IV) sont généralement mal résolus. Les largeurs des raies sont beaucoup plus importantes que dans le cas des terres rares, alors que les transitions sont aussi nombreuses pour la même configuration et la même symétrie. En outre, en présence d'un centre de symétrie d'inversion, l'intensité des transitions électroniques dipolaires s'annule, et l'on observe des transitions électroniques et vibrationnelles simultanées, dites vibroniques.

Dans ces conditions, l'interprétation des spectres électroniques apparaît difficile. Il nous a donc paru essentiel de choisir un composé pour lequel le nombre de transitions électroniques prévues, d'une part, le nombre de paramètres ajustables, d'autre part, serait minimum.

A l'aide de la théorie des groupes finis, on montre qu'il en est ainsi lorsque la symétrie est la plus élevée possible ; pour un solide périodique cette symétrie est celle du cube ou de l'octaèdre réguliers (groupe O_h).

Aussi avons-nous étudié le complexe $U(NCS)_8 [N(C_2H_5)_4]_4$ où l'uranium occupe un site à coordinence cubique à peine quadratisé.

La symétrie élevée de ce complexe constitue un atout pour analyser non seulement les propriétés électroniques de complexe, mais encore le spectre vibrationnel et le spectre de résonance magnétique nucléaire.

Cependant, ce n'est pas le spectre électronique, mais la courbe de susceptibilité magnétique qui nous a permis de proposer des paramètres d'hamiltonien pour ce complexe.

Dans notre analyse, nous n'avons pas tenu compte de l'effet de l'interaction entre la configuration f^2 et les différentes configurations excitées, fd en particulier. En effet, les énergies des niveaux de la configuration f^2 sont déplacés de quelques dizaines de cm^{-1} tout au plus, alors que les bandes du spectre sont notablement plus larges : il eut été illusoire d'introduire les termes de Trees dans l'hamiltonien électronique.

La symétrie cubique ne se rencontre dans aucun autre composé d'uranium (IV) à l'exception de l'oxyde UO_2 dont la stoechiométrie est très difficile à maîtriser, en sorte que le spectre des transitions $f - f$ n'en est pas bien connu.

En coordinence 8, la plus courante pour l'uranium (IV), le polyèdre de coordination est généralement un antiprisme ou un dodécaèdre plus ou moins déformé et la symétrie ponctuelle peut être très basse. La détermination du champ cristallin, à partir des données magnétochimiques, nous apparut aisément extensible de la symétrie cubique aux basses symétries et nous l'avons entreprise pour quelques composés intéressants à des titres divers : $\text{U}(\text{CH}_3\text{-CO-CH-CO-CH}_3)_4$, $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{U}(\text{CsH}_5)_4$.

Mais cette extension aux basses symétries s'est faite au prix d'une simplification du modèle : on ne considère que le multiplet fondamental $^3\text{H}_4$.

L'existence de plusieurs polyèdres de coordination pour la coordinence 8 nous a amené à examiner la stéréochimie de l'uranium (IV), en phase solide et en solution. Comme l'ont montré HOARD et SILVERTON, les stéréoisomères à coordinence antiprismatique et dodécaédrique diffèrent très peu en énergie. Il n'est donc pas étonnant qu'en solution, les β -dicétonates d'uranium (IV) comme $\text{U}(\text{CF}_3\text{-CO-CH-CO-C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{U}(\text{tfba})_4$, manifestent une grande stéréolabilité. Cette propriété explique peut-être en partie le passage facile de la coordinence 8 à la coordinence 9 permettant la formation d'aduit observée par résonance magnétique nucléaire.

La découverte par HINCKLEY de l'aptitude des chélates de terres rares dérivés du dipivaloylméthane à amplifier les déplacements chimiques des bases de LEWIS mises simultanément en solution, nous a conduit à rechercher et à découvrir un chélate d'uranium (IV) ayant la même propriété : $\text{U}(\text{tfba})_4$.

Il eut été naturel d'aborder l'uranium (III) dans la troisième partie. Diverses raisons, que nous détaillons ci-dessous, nous ont amené à nous intéresser au néodyme (III) isoélectronique.

Les électrons 4f des ions de terres rares étant relativement bien abrités vis-à-vis de l'influence des coordinats en raison de la contraction des orbitales 4f autour du noyau, la spectroscopie des composés de terres rares ne diffère pas fondamentalement de celle des ions libres. En d'autres termes, les multiplets apparaissent en général bien isolés les uns des autres et peuvent être indexés a priori, le domaine spectral couvert par un multiplet reflétant directement l'intensité du champ cristallin. D'autre part, les fluctuations statistiques du champ cristallin dues aux vibrations des ions du réseau sont de faible ampleur et élargissent assez peu les transitions $f - f$. La finesse des transitions $f - f$ avec les terres rares ne se retrouve pas avec les actinides à moins d'une dilution dans certaines matrices. Cette raison, jointe à la médiocre stabilité de la plupart des composés d'uranium (III) explique que la spectroscopie de l'uranium (III) en soit encore à ses débuts. L'uranium (II) de configuration f^4 , n'a jamais, à notre connaissance, été réellement observé en phase solide. La configuration $5f^4$ se rencontre essentiellement dans les composés du plutonium tétravalent que nous n'avons pas eu l'occasion d'étudier. En raison de la toxicité et de la radioactivité du plutonium et des transplutoniens, les études spectroscopiques sur les composés de ces éléments progressent beaucoup moins vite que celles sur les composés d'uranium.

En collaboration avec le Laboratoire des Terres Rares à Bellevue, nous avons examiné l'oxyde de néodyme dans sa phase hexagonale notée A - Nd_2O_3 . Le néodyme trivalent a la configuration f^3 . Le théorème de KRAMERS, applicable aux ions à nombre impair d'électrons stipulant que tous les niveaux d'énergie sont dégénérés d'ordre 2 (ou éventuellement 4 ou 6), le nombre maximum de niveaux d'énergie se trouve ramené de 364 à 182.

La finesse des raies du spectre électronique soulignée plus haut, justifie cette fois d'introduire dans l'hamiltonien non seulement les termes de TREES (à deux particules), mais encore les termes de JUDD (à trois particules) pour représenter l'interaction de configuration.

Disposant des composantes principales de la susceptibilité magnétique dans un très large domaine de température, nous avons pu cerner de près les paramètres de champ cristallin de cet oxyde qui reflètent à la fois la coordinence 7 du néodyme et la distance néodyme-oxygène.

Il n'est pas actuellement possible de remonter à tous les paramètres intrinsèques de NEWMANN, d'où l'effet de la coordinence se trouve éliminé.

CHAPITRE II

CONFIGURATION f^1

Spectroscopie vibrationnelle et structure électronique de quelques halogénouranates (V)

La discussion préliminaire de la spectroscopie électronique des éléments f a fait ressortir l'avantage des systèmes de configuration f^1 . Les premiers travaux quantitatifs en ce domaine sont dus à EISENSTEIN et PRYCE / 1 / et à GOODMAN / 2 / qui étudièrent l'hexafluorure de neptunium NpF_6 . Peu après, AXE / 3 / analysa la structure électronique de l'anion complexe $PaCl_6^{--}$.

La grande instabilité, en présence de donneurs d'oxygène des composés de l'uranium pentavalent, a retardé leur étude tant chimique que physique. Cependant de nombreuses synthèses ont été publiées pour l'essentiel depuis 1960 ainsi qu'un certain nombre de mesures physiques. L'article de revue de SELBIN et ORTEGO / 4 / présente une synthèse des travaux parus jusqu'en 1968.

Les critiques que RYAN / 5 / a formulées à l'encontre de l'interprétation du spectre électronique de UF_6Cs proposée par REISFELD et CROSBY / 7 /, nous ont amené à réexaminer et réinterpréter ce spectre, et à réinterpréter simultanément les composantes du tenseur g pour ce complexe mesurées par RIGNY et PLURIEN / 46 / et déjà analysées par RIGNY, DIANOUX et PLURIEN / 45 /.

Il était naturel d'appliquer le modèle mis en oeuvre pour UF_6Cs à d'autres composés des ions hexahalogénouranates (V) UF_6^- , UCl_6^- et UBr_6^- , et nous l'avons fait (paragraphe II.3) chaque fois que les données expérimentales connues le permet-

taient. Dans les deux structures cristallines connues, celles de UF_6Cs et de UF_6NO que nous rappelons au paragraphe 11.1, l'octaèdre UF_6^- est allongé suivant un axe de symétrie d'ordre 3 (groupe D_{3d}), et nous tenons compte de cette symétrie. Pour pouvoir appliquer le même modèle de structure électronique aux autres composés étudiés, UCl_6Cs et $\text{UBr}_6 [\text{N}(\text{CH}_3)_4]$, nous supposons que la symétrie du site de l'uranium y est la même. Nous avons étendu cette hypothèse à deux complexes de l'ion UF_8^{--} , UF_8Cs_3 et $\text{UF}_8(\text{NH}_4)_3$ que nous analysons de la même manière à partir des mesures de susceptibilité magnétique et non pas du spectre optique ou du facteur g qui ne sont pas connus.

Après un rappel des structures cristallines et une discussion sur la distance et la nature de la liaison uranium-halogène, en 11.1, nous analysons en 11.2 les résultats de spectroscopie vibrationnelle de UF_6NO et de UCl_6Cs .

Cette analyse permet de proposer de nouvelles valeurs pour les fréquences vibrationnelles de UF_6^- qui interviennent dans l'analyse du spectre vibronique de UF_6Cs en 11.3.2, et montre un abaissement de symétrie des complexes entre les phases dissoute et solide. Enfin, nous comparons les fréquences vibrationnelles de UF_6^- à celles d'espèces apparentées, et calculons les constantes d'un champ de force de valence généralisé, à cinq paramètres seulement.

L'étude des niveaux d'énergie de la configuration f^1 en 11.2 constitue la partie principale de ce chapitre et concerne, outre les complexes mentionnés ci-dessus, l'hexafluorure de neptunium NpF_6 , déjà examiné par de nombreux auteurs. On discute enfin un modèle récent proposé par EDELSTEIN qui demande des expériences nouvelles pour pouvoir être appliqué.

II.1 - Les structures cristallines

a) Structure cristalline de UF_6Cs

PENNEMAN et al. / 9 / avaient établi l'isomorphisme de UF_6Cs avec KO_5F_6 qui cristallise dans le système trigonal, avec pour groupe spatial $R\bar{3}$ ou C_{3i}^2 (n 148 des Tables Internationales de Cristallographie) et déterminé les paramètres de la maille cristalline. La structure fut confirmée par ROSENZWEIG et CROMER / 10 / qui déterminèrent les positions relatives des six atomes de fluor et des atomes d'uranium et de césium dans la maille.

La maille rhomboédrique est occupée par une seule molécule ($Z = 1$). Chaque atome d'uranium est entouré de six fluors à $2,057 \text{ \AA}$ de distance.

Les atomes premiers voisins constituent autour de l'uranium un octaèdre légèrement déformé. En effet, le groupe spatial $R\bar{3}$ (C_{3i}^2) dans lequel UF_6Cs cristallise n'est pas compatible avec l'existence d'un site de symétrie rigoureusement cubique. Le groupe de symétrie du site occupé par l'uranium est C_{3i} ou S_6 (voir Tableau 1), alors que l'octaèdre des fluors premiers voisins de l'uranium, déformé par allongement ou compression suivant un axe d'ordre 3, possède la symétrie ponctuelle D_{3d} . Les seconds, troisièmes, etc... voisins abaissent donc la symétrie ponctuelle de D_{3d} à C_{3i} . On verra dans le paragraphe sur la structure électronique que la symétrie ponctuelle D_{3d} constitue néanmoins une très bonne approximation pour le champ cristallin. Une erreur fit conclure à un octaèdre aplati / 10 / alors qu'il est allongé / 11 /. Au lieu de $\text{Arc cos } \frac{1}{\sqrt{3}} = 54 \text{ degrés } 44 \text{ minutes}$ pour un octaèdre régulier, l'angle θ entre l'axe C_3 de la déformation et les liaisons Uranium-Fluor vaut ici : $53 \text{ degrés } 23 \text{ minutes}$. Du signe de l'écart qui vaut ici : $- 1 \text{ degré } 21 \text{ minutes}$ dépend celui de l'anisotropie du facteur g observé en résonance paramagnétique électronique / 46 / comme le montre le calcul au premier ordre de RIGNY, DIANOUX et PLURIEN, qui s'appuyait malheureusement sur la valeur erronée publiée avec la détermination de structure. On verra dans le paragraphe sur la structure électronique que l'angle θ joue un rôle important pour fixer des relations entre certains paramètres du champ cristallin.

TABLEAU 1

Positions des atomes dans la maille primitive rhomboédrique de UF_6Cs

(Groupe spatial $R\bar{3} = C_{3i}^2$, n° 148 des Tables Internationales de Cristallographie)

Atome	Type du site (Wyckoff)	Nombre de sites	Groupe de symétrie ponctuelle	Position d'un atome
U	a	1	$\bar{3} \equiv C_{3i} \equiv S_6$	(0, 0, 0)
Cs	b	1	$\bar{3} \equiv C_{3i} \equiv S_6$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
F	f	6	C_1	(x y z) (z x y) (y z x) $(\bar{x} \bar{y} \bar{z}) (\bar{z} \bar{x} \bar{y}) (\bar{y} \bar{z} \bar{x})$ avec x = 0,6789 y = 0,8036 z = 0,0813

TABLEAU 2

Positions des atomes dans la maille de UF_6NO

(Groupe spatial $1a3 \equiv T_h^7$, n° 206 des Tables Internationales de Cristallographie)

Atome	Type du site (Wyckoff)	Nombre de sites	Groupe de symétrie ponctuelle	Position d'un atome
U	a	8	$\bar{3} \equiv C_{3i} \equiv S_6$	(0 0 0) etc...
	c	16	$3 \equiv C_3$	(x x x) etc... avec x = 0,223
F	e	48	$1 \equiv C_1$	(x y z) (z x y) (y z x) etc. avec x = 0,110 z y = 0,149 z = -0,0617

b) Structure cristalline de UF_6NO

Madame CHARPIN / 14 / a déterminé la structure de UF_6NO par diffraction des neutrons. L'échantillon était refroidi à 4,2 K. UF_6NO cristallise dans une maille cubique d'arête $a = 10,464 \text{ \AA}$.

Le Tableau 1 donne les positions des atomes dans la maille. Dans ce tableau, l'astérisque signale que les neutrons ne permettent pas de distinguer entre les azotes et les oxygènes, alors que les sections efficaces de diffusion cohérente de l'azote et de l'oxygène sont nettement différentes ($S_{\text{N}} = 11,0$ barns et $S_{\text{O}} = 4,2$ barns). Cela signifie que les seize sites C sont occupés de façon désordonnée par les huit oxygènes et les huit azotes. La diffraction des neutrons ne permet pas d'établir s'il s'agit d'un désordre statique ou d'un désordre dynamique. On reviendra sur ce point par la suite.

Des données du Tableau 2, on déduit que la distance U-F vaut $2,044 \text{ \AA}$ et que l'octaèdre UF_6^- est également allongé suivant un axe C_3 . Mais l'angle (voir plus haut) vaut : 54 degrés 23 minutes, de sorte que l'écart avec le cas de l'octaèdre régulier vaut : - 21 minutes d'arc. Il est presque 4 fois plus petit que pour CsUF_6 .

Si cet abaissement de symétrie pouvait être traité comme une perturbation du premier ordre, on s'attendrait à ce que, d'une part, l'écart entre les raies Raman décomposées soit environ 4 fois plus petit pour UF_6NO , et que, d'autre part, l'anisotropie du facteur g mesuré en résonance paramagnétique électronique soit également environ 4 fois plus petite.

c) Rayons ioniques et covalence de la liaison Uranium-Fluor

Moyennant l'hypothèse - sur laquelle on reviendra - d'une liaison ionique entre l'uranium et le fluor, et en supposant un rayon ionique $r = 1,33 \text{ \AA}$ pour l'ion F^- , on obtient / 11 / un rayon ionique $r = 0,73 \text{ \AA}$ pour l'uranium (V) beaucoup plus petit que celui de l'uranium (IV) $0,89 \text{ \AA}$ / 13 /.

La distance uranium-fluor, $d = 2,057 \text{ \AA}$ dans UF_6 , reflète un certain caractère covalent pour la liaison Uranium-Fluor. La table des rayons ioniques effectifs la plus récente publiée par SHANNON indique pour rayon ionique de l'uranium pentavalent hexacoordonné $0,76 \text{ \AA}$, et pour l'anion fluor hexacoordonné $1,33 \text{ \AA}$. La distance de liaison calculée, $2,09 \text{ \AA}$ est à peine plus grande que la distance de liaison expérimentale. C'est donc plutôt l'existence de l'espèce UF_6^- en solution que la distance de liaison qui indique un certain caractère de covalence dans cette liaison. Les paramètres de réduction du moment angulaire orbital que nous déterminons dans le paragraphe II.4.7 sur la structure électronique, indiquent une certaine délocalisation de l'électron 5f de l'uranium vers les coordinats fluors. A plus forte raison, les orbitales 6d, 7s et 7p de l'uranium sont mélangées avec les orbitales 2s et 2p des fluors (figure 1).

Le caractère ioniques de la liaison U-F reste sûrement notable à cause de la charge électrique élevée de l'ion U^{5+} central. Notons au passage que le rayon ionique de l'uranium (V) est nettement inférieur à la demi-somme des rayons ioniques de l'uranium (IV) $0,089 \text{ \AA}$, et de l'uranium (VI) $0,73 \text{ \AA}$.

La perte d'un électron f par l'ion U^{4+} de configuration $[\text{Rn}] 5f^2$ amène une contraction de l'ion beaucoup plus importante que celle du dernier électron f. Cet effet est probablement dû à la répulsion beaucoup plus efficace entre les deux électrons 5f qu'entre un électron f et les électrons du coeur.

Le raccourcissement des liaisons uranium-fluor lorsque l'électron non apparié de la couche 5f "disparaît" a pour corollaire une augmentation des fréquences vibrationnelles comme on le voit un peu plus loin (Tableau 8). Cette augmentation devrait être plus importante lorsque l'on passe de U^{4+} à U^{5+} que lorsque l'on passe de U^{5+} à U^{6+} à cause de la variation de la distance U-F avec la charge de l'ion central ; les données du Tableau 7 ne permettent pas de le vérifier.

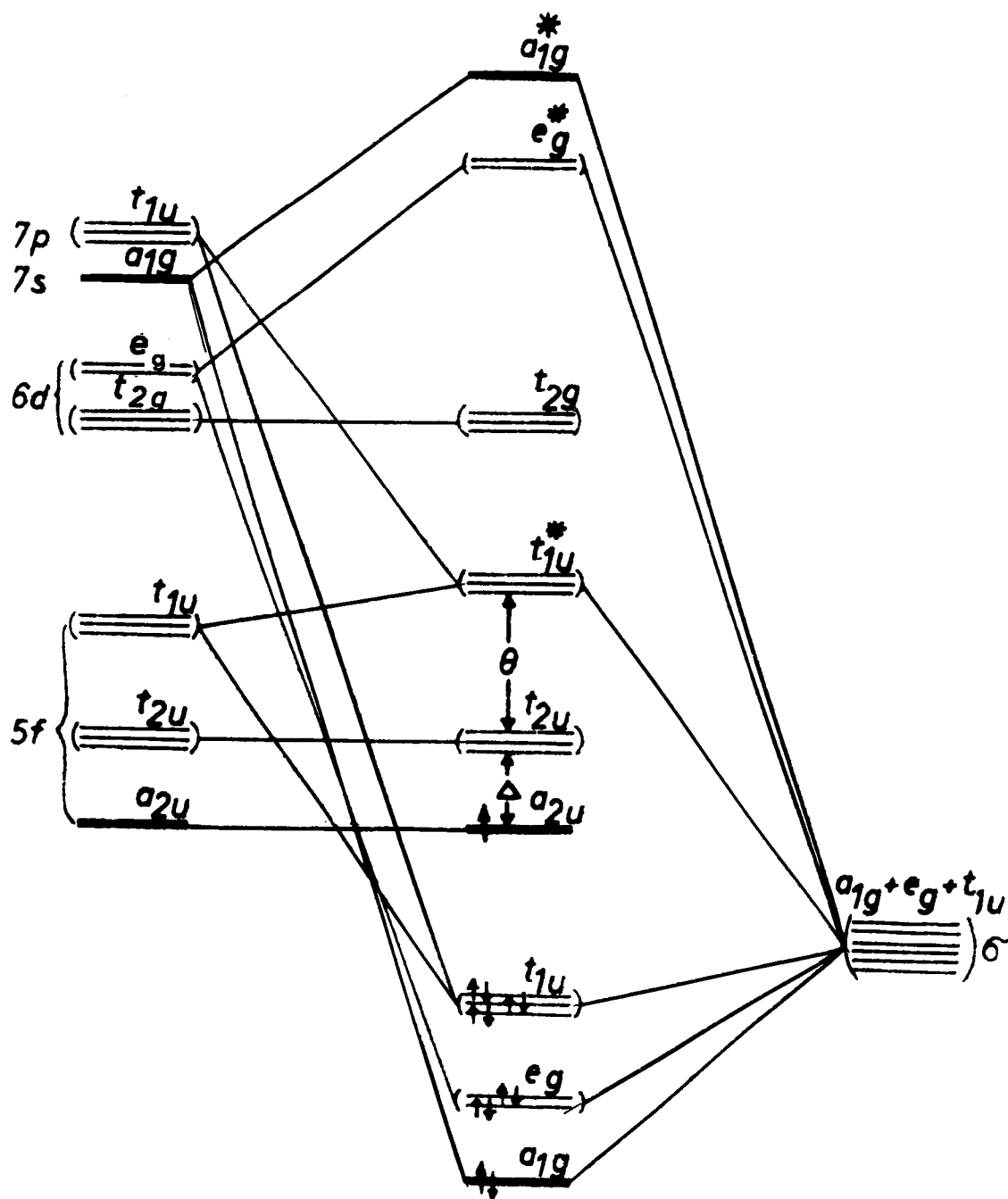


Fig.1 SCHEMA D'ORBITALES MOLECULAIRES POUR UN COMPLEXE OCTAEDRIQUE D'UN ION DE CONFIGURATION $5f^1$, EN NE TENANT COMPTE QUE DES LIAISONS σ

(d'après S.KEMMLER - SACK , Z.anorg. allg. Chem., 363 , 295 (1968)

d) Structure cristalline des sels de UCl_6^- et UBr_6^-

Les données cristallographiques relatives aux sels de l'anion complexe UCl_6^- sont limitées à un diagramme Debye-Scherrer de UCl_6Cs par Bagnall / 23 /, suggérant l'isomorphisme avec UF_6Cs ; nous supposons donc que cet ion a, comme UF_6^- , une structure octaédrique, éventuellement déformée, avec une distance de liaison :

$$d(\text{U} - \text{Cl}) = d(\text{U} - \text{F}) + r(\text{Cl}^-) - r(\text{F}^-)$$

$$\neq 2,057 + 1,81 - 1,33 \neq 2,54 \text{ \AA}$$

La distance de liaison $d_{\text{U-Br}}$ dans UBr_6^- calculée de la même façon vaut :

$$d_{\text{U-Br}} \neq 2,69 \text{ \AA}.$$

La série des anions complexes hexahogénatouranates (V) devrait se terminer avec UI_6^- . En fait les sels de cet anion ne peuvent être préparés qu'à basse température (-40°C à -50°C) et se décomposent au-dessus de -30°C / 52 /. Aussi n'ont-ils pas été étudiés à notre connaissance par des méthodes physiques. On peut imputer cette instabilité à l'impossibilité pour les iodes de venir "au contact" de l'ion uranium sans se recouvrir mutuellement. La condition de non-recouvrement des coordinats X d'un métal M dans l'espèce MX_6 :

$$(r_M + r_X) \sqrt{2} \geq 2 \cdot r_X \text{ soit } r_M \geq (\sqrt{2} - 1) r_X$$

implique $r_X \leq 1,83 \text{ \AA}$ en prenant $r_{\text{U}^{5+}} = 0,76 \text{ \AA}$. Cette condition est remplie pour le chlore ($r_{\text{Cl}} = 1,81 \text{ \AA}$), mais ni pour le brome ($r_{\text{Br}} = 1,96 \text{ \AA}$), ni pour l'iode ($r_{\text{I}^-} = 2,19 \text{ \AA}$) / 15 bis /.

Il est donc nécessaire d'admettre que les anions halogènes ne se comportent pas comme des sphères dures, et sont susceptibles de se recouvrir partiellement. Ce recouvrement diminue la stabilité de la molécule. Si l'on pose

$$R_{ec} = 1 - \frac{2 (r_M + r_X)}{2 \cdot r_X}$$

$R_{ec} = -0,09 ; +0,008 ; +0,030 ; +0,048$ (Tableau 3) pour UF_6^- , UCl_6^- , UBr_6^- et UI_6^- respectivement. Il semble donc que l'édifice UX_6^- s'accommode d'un faible recouvrement des X, et ne devienne instable que lorsque ce recouvrement approche de 5 %.

Contrairement à UI_6^- , l'anion UI_6^{--} / 17 / ne se décompose pas à température ambiante, ce qui peut s'expliquer par un recouvrement beaucoup plus petit : $R_{ec} = +0,004$, comparable à celui de UCl_6^- .

A un recouvrement positif, tendant à distendre la liaison métal-coordinat devrait donc correspondre un caractère de covalence plus petit qu'on ne le prévoirait par ailleurs.

e) Structure cristalline des complexes UF_8M_3

La radiocristallographie sur poudre des complexes UF_8Rb_3 , UF_8Cs_3 , $UF_8(NH_4)_3$ a seulement permis d'établir que les mailles sont pseudo-cubiques pour le premier, cubiques faces centrées pour les deux autres complexes / 21 /.

UF_8Na_3 est le seul complexe pour lequel on dispose d'informations structurales plus précises / 18, 19 /. RÜDORFF et LEUTNER / 18 / ont trouvé une maille quadratique de paramètres $a = 5,47$ et $c = 10,94 \text{ Å}$, et déterminé le groupe spatial $14/mmm (D_{4h}^{17})$. BROWN, EASEY et RICKARDS / 19 / qui ont déterminé la structure complète de PaF_8Na_3 , ont trouvé que ce complexe et UF_8Na_3 sont isomorphes. De cet isomorphisme il résulte que l'uranium est entouré par 8 atomes de fluor placé aux sommets d'un cube ayant une faible distorsion quadratique et que le groupe de symétrie ponctuelle est D_{4h} (figure 2).

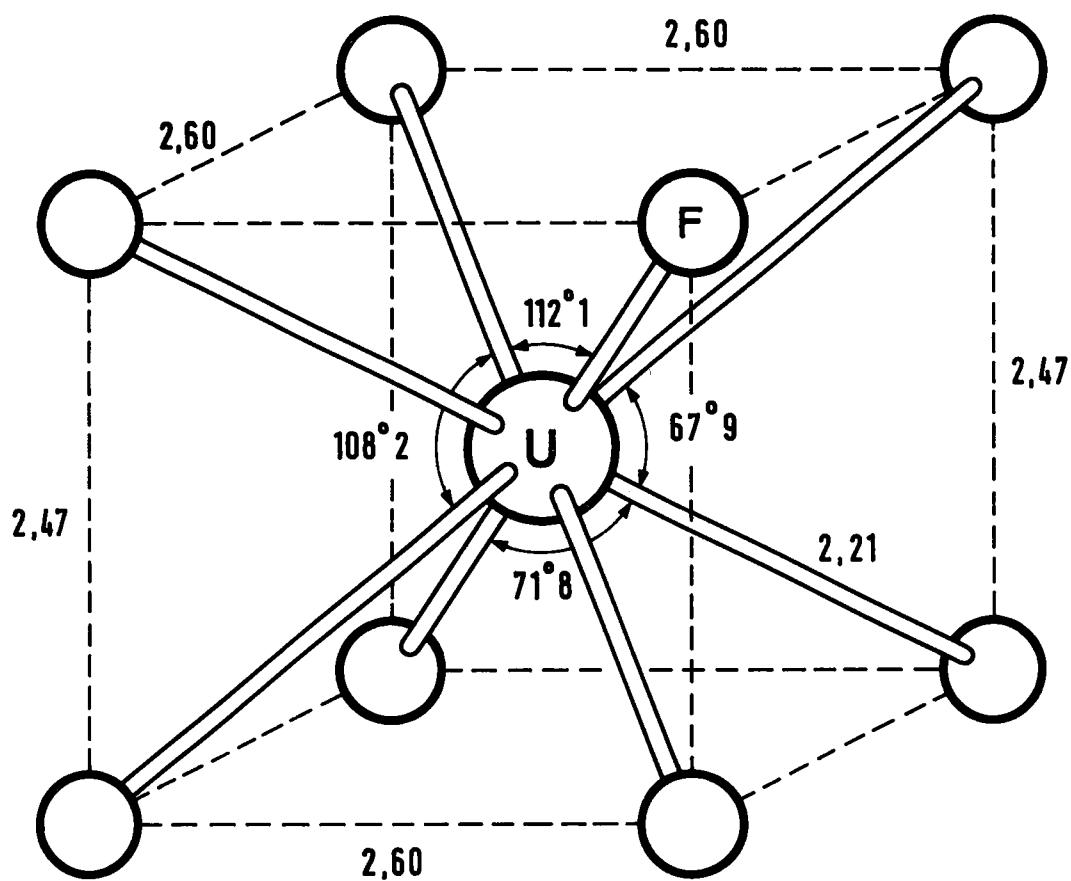


Fig.2 **Coordination cubique de l'uranium dans Na_3UF_8**
(d'après BROWN , EASEY , RICKARD , J. Chem. Soc. (A) , 1161 (1969))

La déformation du cube UF_8^{---} dans UF_8Na_3 est confirmée par le spectre de résonance magnétique nucléaire du Fluor 19 enregistré sur poudre par FUKUSHIMA et HECHT / 84 / à 165 Kelvins.

La distance uranium-fluor calculée par BROWN et al. / 19 / à partir de la structure de PaF_8Na_3 et des paramètres a et c de UF_8Na_3 est $2,21 \text{ \AA}$, tandis que les distances fluor-fluor valent $2,46$ et $2,59 \text{ \AA}$. De la distance uranium-fluor nous déduisons un rayon ionique effectif de l'uranium (V) en coordinence 8 $r(VIII \text{ } U^{5+}) = 0,88 \text{ \AA}$. On arrive à cette même valeur en interpolant entre les rayons ioniques de l'uranium (IV) et de l'uranium (VI) de la table de SHANNON / 13 /. A l'augmentation sensible de la distance de liaison uranium-fluor avec la coordinence correspond une liaison sensiblement plus ionique dans les complexes UF_8M_3 que dans les complexes UF_6M .

La condition de non recouvrement des coordinats dans le cas des espèces UX_8^{3-} : $r_M \geq (\sqrt{3} - 1) r_X$ impose un rayon cationique plus grand ou un rayon anionique plus petit que dans le cas des espèces UX_6^- . Le recouvrement :

$$R_{ec} = 1 - \frac{\frac{2}{\sqrt{3}} (r_X + r_M)}{2 \cdot r_X}$$

vaut $-0,04$; $0,14$ dans les cas du fluor et du chlore respectivement. Cette dernière valeur, beaucoup plus élevée que dans le cas de UI_6^- est surprenante, puisque UCl_8^{---} est stable, et non UI_6^- . Le paradoxe demeure si l'on utilise les rayons cristallins de Fumi et Tosi / 25 / au lieu des rayons ioniques de Shannon et Prewitt révisés par Shannon / 13 / (Tableau 3).

Aucun ion ne peut, en toute rigueur être traité comme une sphère dure. La minimisation, pour les espèces MX_6^- et MX_8^{---} , de l'énergie totale (énergie coulombienne et répulsion de Born) permettrait peut-être d'expliquer la stabilité relative de ces espèces pour les différents halogènes.

TABLEAU 3

Recouvrements calculés pour les espèces UX_6^- et UX_8^{---}

On définit le recouvrement par $R_{ec} = 1 - \frac{d_{xx}}{2 \cdot r_x}$ où d_{xx} est la distance x résultant de la géométrie du polyèdre et des rayons ioniques attribués à U^{5+} et à X^- .

	UX_6^-		UX_8^{---}	
Halogène coordonné	avec les rayons de Shannon / 13 /	avec les rayons de Fumi et Tosi / 25 /	avec les rayons de Shannon et $r(U^{5+}) = 0,88 \text{ \AA}$	avec les rayons de Fumi et Tosi et $r(U^{5+}) = 1,02 \text{ \AA}$
F	$-0,11 \pm 0,01$	$-0,24$	$+0,041 \pm 0,01$	$-0,072$
Cl	$+0,004 \pm 0,01$	$-0,080 \pm 0,01$	$+0,142 \pm 0,01$	$+0,070 \pm 0,01$
Br	$+0,029 \pm 0,01$	$-0,057$	$+0,163$	$0,099 \pm 0,01$
I	$+0,049 \pm 0,01$	$-0,016$		

II.2 - Structure vibrationnelle de UF_6Cs et UCl_6Cs

Les études radiocristallographiques de UF_6Cs ayant montré l'existence de l'anion UF_6^- , les vibrations propres à cette espèce ou à UCl_6^- sont celles caractéristiques d'un fragment moléculaire XY_6 de symétrie ponctuelle O_h en première approximation. Six modes normaux de vibration sont donc prévus par la théorie des groupes / 16 / : les modes Γ_{1g} , Γ_{3g} , Γ_{5g} sont actifs en diffusion Raman, les deux modes Γ_{4u} sont actifs en absorption infrarouge tandis que le mode Γ_{5u} est inactif. La figure 3 représente les mouvements des atomes dans les six modes.

Le groupe de symétrie ponctuelle de l'anion UF_6^- dans UF_6Cs étant D_{3d} , le tableau de corrélation 5 donne la correspondance entre les modes normaux des vibrations du groupe O_h et ceux du groupe D_{3d} .

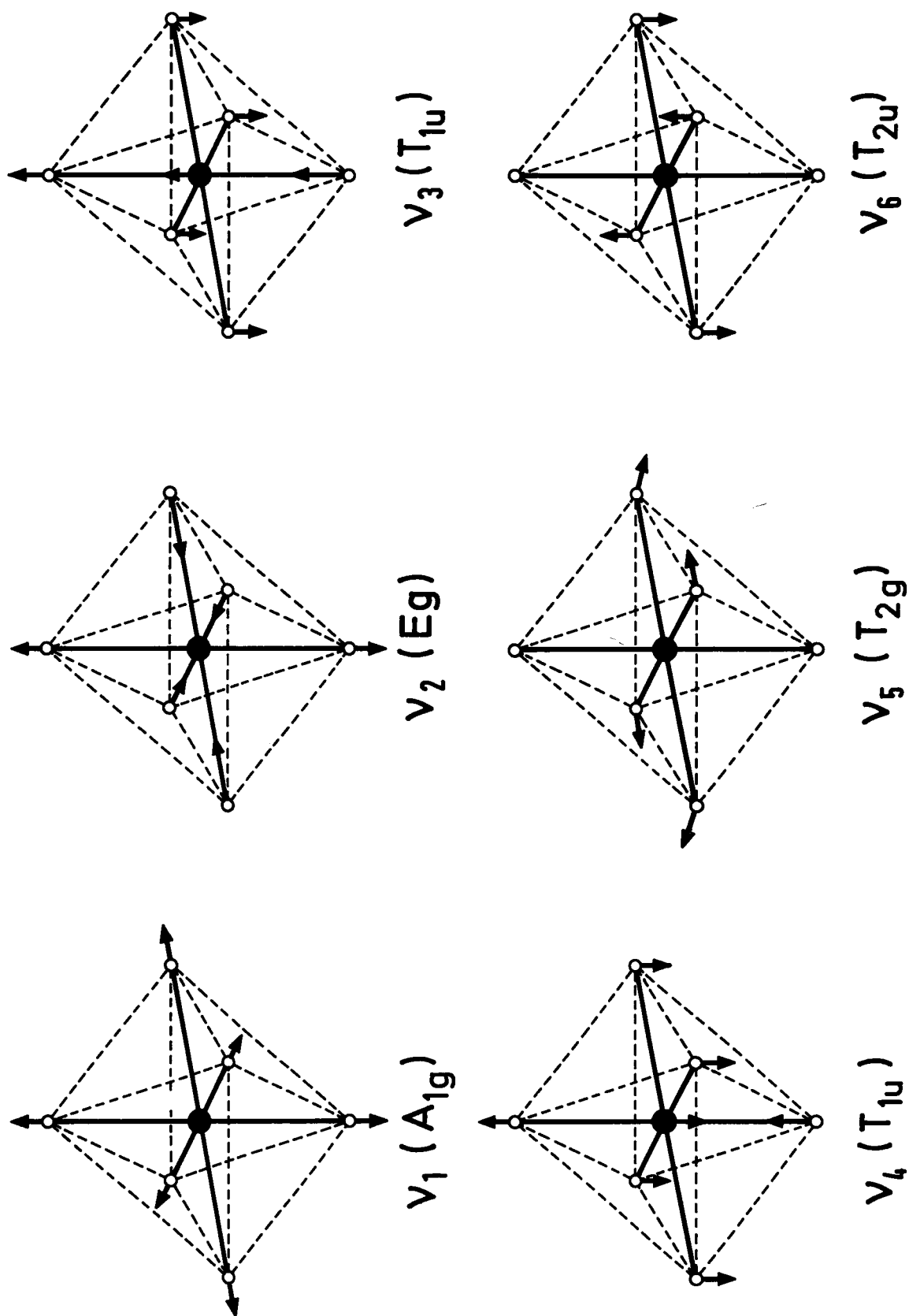
a) Structure vibrationnelle de UF_6^-

α - Fréquences des modes normaux et effet de solvant

Aucune étude détaillée de la structure vibrationnelle de l'ion UF_6^- n'a été publiée jusqu'à présent. Les spectres vibrationnels obtenus à Saclay, d'une part, fournissent des fréquences des modes de vibration utiles à la réinterprétation du spectre vibronique de UF_6Cs , et d'autre part, reflètent la déformation locale de l'octaèdre UF_6^- .

Les résultats sont présentés sur le Tableau 4, et nous les commentons ci-dessous :

- Mode ν_1 (Raman) : la valeur 506 cm^{-1} , déduite par REISFELD et CROSBY / 7 / de leur spectre vibronique de UF_6Cs est incompatible avec la détermination / 27 / de FRLEC et HYMAN : 628 cm^{-1} , par diffusion Raman. SELBIN et ORTEGO / 4 / puis J.L. RYAN / 5 / en concluent que l'interprétation du spectre vibronique de



Modes normaux de vibration de l'entité XY_6

Fig. 3

TABLEAU 4

Fréquences des modes normaux de vibration de UF_6^- dans quelques composés

Cation	Cs		NO			NO ₂		
Phase		Solide	Solide	Dissoute dans propylène carbonate	Dissoute dans HF	Solide	Dissoute dans propylène carbonate	Dissoute dans HF
ν_1	628 a)	614 d)	615 e)	613 e)	630 e)	620 e)	613-615 e)	628-630 e)
ν_2		458 d)	495 e) 441 e)		450 e)	475 e) 445 e)		445-450 e)
ν_3	490 c)	503 b)	551 g) 509 g)	520 à 525 f) 545-550 510-515 f)		495 h)		
ν_4	165 c) 140 c)							
ν_5		220 d) 196 d)	225 e) 206 e) 166 e)		186 e)	211 e) 197 e)		190-192 e)
ν_6	62 c)							

a) Spectre Raman, Frlec et Hyman.

b) Spectre vibronique, Reisfeld et Crosby.

c) Spectre infrarouge, Ryan, cité par Selbin et Ortego (Tableau VIII, page 667).

d) Spectre Raman, M. Drifford (communication privée).

e) Spectre Raman, Mme Costes (communication privée).

f) Spectre infrarouge, Mme Costes (communication privée).

g) Spectre infrarouge, Geichman, Smith, Trond, Ogle.

h) Spectre infrarouge, Geichman, Swaney, Ogle.

TABLEAU 5

Corrélation des modes normaux de vibration d'une espèce XY_6
pour différentes symétries ponctuelles

D_{3d}		O_h		D_{4h}
ν_1 A_{1g} (Raman)	————	ν_1 A_{1g} Raman	————	A_{1g} Raman
ν_2 E_g Raman	————	ν_2 (E_g) Raman	————	A_{1g} Raman B_{1g} Raman
ν_3 A_{2u} IR	————	ν_3 (T_{1u}) IR	————	A_{2u} IR E_u IR
ν_7 E_u IR	————		————	
ν_4 A_{2u} IR	————	ν_4 (T_{1u}) IR	————	A_{2u} IR E_u IR
ν_8 E_u IR	————		————	
ν_5 A_{1g} Raman	————	ν_5 (T_{2g}) Raman	————	B_{2g} Raman E_g Raman
ν_9 E_g Raman	————		————	
ν_6 A_{1u} inactif	————	ν_6 (T_{2u}) inactif	————	B_{2u} inactif E_u IR
ν_{10} E_u IR	————		————	

TABLEAU 5 bis
Correspondance entre les notations de Bethe et de Mulliken
pour les représentations irréductibles des groupes O_h , D_{4h} et D_{3d}

	Groupe O_h		Groupe D_{4h}		Groupe D_{3h}	
	Mulliken	Bethe	Mulliken	Bethe	Mulliken	Bethe
Représentations monovaluées	A_{1g}	Γ_{1g}	A_{1g}	Γ_{1g}	A_{1g}	Γ_{1g}
	A_{2g}	Γ_{2g}	A_{2g}	Γ_{2g}	A_{2g}	Γ_{2g}
	E_g	Γ_{3g}	B_{1g}	Γ_{3g}	E_g	Γ_{3g}
	T_{1g}	Γ_{4g}	B_{2g}	Γ_{4g}		
	T_{2g}	Γ_{5g}	E_g	Γ_{5g}		
	A_{1u}	Γ_{1u}	A_{1u}	Γ_{1u}	A_{1u}	Γ_{1u}
	A_{2u}	Γ_{2u}	A_{2u}	Γ_{2u}	A_{2u}	Γ_{2u}
	E_u	Γ_{3u}	B_{1u}	Γ_{3u}	E_u	Γ_{3u}
	T_{1u}	Γ_{4u}	B_{2u}	Γ_{4u}		
	T_{2u}	Γ_{5u}	E_u	Γ_{5u}		
Représentations bivaluées	E'_g	Γ_{6g}	E'_g	Γ_{6g}	E'_g	Γ_{6g}
	E''_g	Γ_{7g}	E''_g	Γ_{7g}	E''_g	$\Gamma_{4g} + \Gamma_{5g}^{(+)}$
	U'_g	Γ_{8g}	E'_u	Γ_{6u}	E'_u	Γ_{6u}
	E'_u	Γ_{6u}	E''_u	Γ_{7u}	E''_u	$\Gamma_{4u} + \Gamma_{5u}^{(+)}$
	E''_u	Γ_{7u}				
	U'_u	Γ_{8u}				

(+) Il s'agit de représentations imaginaires conjuguées.

UF_6Cs par REISFELD et CROSBY est incorrecte. Nous reprenons cette interprétation ci-dessous en 11.3.2.

- Mode ν_2 (Raman) : inobservable pour les solutions dans le propylène carbonate.
- Mode ν_3 (Infrarouge) : les nombres d'ondes tirés du spectre infrarouge et du spectre vibronique de UF_6Cs sont voisins, contrairement au cas de ν_1 .
- Mode ν_4 (Infrarouge) : l'attribution des raies à 140 et 165 cm^{-1} au mode ν_4 a été faite par RYAN sur la base d'une interpolation entre les nombres d'ondes déterminés pour UF_6 , étudié en détail par BOUGON, et pour $\text{UF}_6[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2$ / 31 / (cf. Tableau 7).
- Mode ν_5 (Raman) : inobservable dans le propylène carbonate.
- Mode ν_6 (inactif) : l'attribution par RYAN à ce mode de la raie à 62 cm^{-1} nous apparaît douteuse car cette valeur est très inférieure à $\nu_5 / \sqrt{2}$.

Le mode ν_1 permet, en outre, de mettre en évidence l'effet de solvant du fluorure d'hydrogène, qui se manifeste de deux façons. D'une part, le nombre d'ondes est augmenté par rapport à la valeur observée pour le solide ou le propylène-carbonate, indiquant un renforcement de la liaison U-F qui doit être raccourcie. Sans doute cet effet peut-il être attribué à la répulsion entre les fluors de l'ion UF_6^- et ceux de HF. D'autre part, la largeur des pics de diffusion Raman se trouve augmentée de 2 cm^{-1} (solide, solution dans le propylène carbonate) à 15 cm^{-1} (solution dans HF).

β - Déformation locale

A partir du Tableau 5 de corrélation des modes normaux de vibration pour le groupe O_h et ses sous-groupes D_{3d} et D_{4h} , on prévoit la décomposition des bandes vibrationnelles. La simple inspection du Tableau 4 indique que la symétrie de l'octaèdre UF_6^- est abaissée dans UF_6Cs solide, dans UF_6NO solide et dissous dans le propylène carbonate ainsi que dans UF_6NO_2 solide.

Pour UF_6Cs solide, le mode ν_5 est décomposé mais non le mode ν_2 , conformément aux prédictions du Tableau 5 pour le groupe ponctuel D_{3d} (cf. paragraphe 11.1.a).

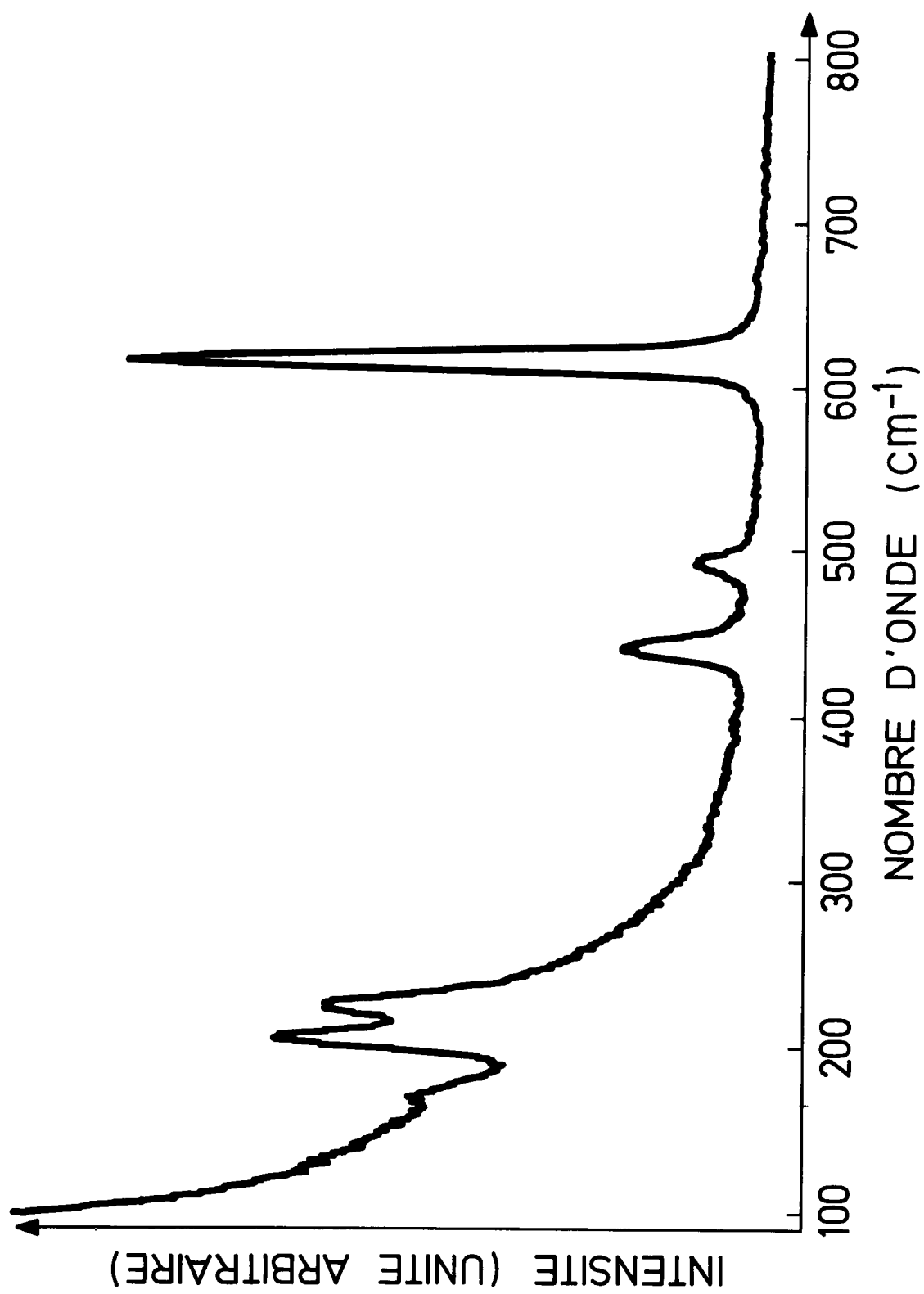


Fig.4 SPECTRE DE DIFFUSION RAMAN
DE UF_6NO SOLIDE

Pour UF_6NO solide (figure 4) la raie ν_2 paraît décomposée en deux composantes et la raie ν_5 en trois composantes. Mais cette interprétation doit être rejetée, et pour deux raisons : premièrement, le tableau 6 de corrélation du groupe D_{3d} et de ses sous-groupes montre que le mode ν_2 , associé à la représentation E_g de ce groupe, n'est pas davantage décomposé si l'on tient compte de l'environnement de l'octaèdre UF_6^- qui confère au site occupé par l'uranium le groupe de symétrie S_6 (cf. Tableau 2). En second lieu, l'amplitude de la décomposition des raies ν_2 et ν_5 serait deux fois plus grande que pour UF_6Cs solide alors que l'angle de déformation $\epsilon = \theta - \text{Arc cos}(\frac{1}{\sqrt{3}})$ est près de quatre fois plus petit (paragraphe II.1.b). Aussi attribuons-nous les raies à 441 et 166 cm^{-1} à des impuretés.

Pour UF_6NO dissous dans le propylène carbonate, la décomposition de ν_3 en trois composantes paraît indiquer une très basse symétrie.

Enfin, la décomposition en deux composantes de chacune des raies ν_2 et ν_5 pour UF_6NO_2 solide est compatible avec un groupe de symétrie ponctuelle D_{4h} qu'avaient déterminé GEICHMAN et al. / 80 /. Mais les diagrammes de poudre ayant servi à déterminer le système cristallin correspondent en fait à un mélange / 14 /, de sorte que la symétrie ponctuelle de l'uranium dans UF_6NO_2 reste en fait indéterminée.

γ - Détermination des constantes de force

Les fréquences vibrationnelles observées sont une indication de l'élasticité des liaisons chimiques : ainsi, pour une molécule diatomique, à une force de rappel F proportionnelle à l'écart à la distance d'équilibre $F = -f(R - R_{eq})$ correspond une vibration de fréquence :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

où μ est la masse réduite (moyenne harmonique des masses des atomes constituants) et f la constante de force.

TABLEAU 6
Corrélation des représentations irréductibles du groupe D_{3d}
et de ses sous-groupes

D_{3d}	D_3	C_{3v}	S_6	C_3	C_{2h}	C_2	C_s	C_1
A_{1g}	A_1	A_1	A_g	A	A_g	A	A'	A_g
A_{2g}	A_2	A_2	A_g	A	B_g	B	A''	A_g
E_g	E	E	E_g	E	$A_g + B_g$	$A+B$	$A'+A''$	$2 A_g$
A_{1u}	A_1	A_1	A_u	A	A_u	A	A''	A_u
A_{2u}	A_2	A_2	A_u	A	B_u	B	A'	A_u
E_u	E	E	E_u	E	$A_u + B_u$	$A+B$	$A'+A''$	$2 A_u$

Dans le cas d'une molécule polyatomique, on définit plusieurs constantes de force. L'énergie potentielle d'une molécule non linéaire à N atomes dépend de $3N - 6$ paramètres q_i définissant complètement la molécule (à une rotation et une translation près). Pour de petits déplacements relatifs des atomes, l'énergie potentielle peut s'exprimer sous la forme d'un développement limité au second degré. Si les paramètres sont des déplacements, nuls pour la configuration d'équilibre, et si l'on prend pour origine l'énergie potentielle de la configuration d'équilibre de la molécule, l'énergie potentielle s'exprime sous la forme :

$$V = \sum_{i,j} f_{ij} \cdot q_i \cdot q_j$$

où les paramètres f_{ij} sont les constantes de force.

L'énergie cinétique qui a pour expression :

$$\sum_{i=1}^N m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)$$

quand on l'exprime à l'aide des dérivées $\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i$ des coordonnées cartésiennes x_i, y_i, z_i et s'écrit de façon générale / 81 / :

$$T = \sum_{i,j} G_{ij}^{-1} \dot{q}_i \dot{q}_j$$

Les équations de Lagrange : $\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0$ impliquent :

$$\sum_k (G_{ik}^{-1} \ddot{q}_k + G_{ki}^{-1} \ddot{q}_k) + \sum_k (F_{ik} q_k + F_{ki} q_k) = 0$$

On appelle Q le vecteur-colonne des q_i et \ddot{Q} le vecteur-colonne des \ddot{q}_i . Ces équations se mettent sous la forme matricielle plus condensée :

$$(G^{-1} + \tilde{G}^{-1}) \ddot{Q} + (F + \tilde{F}) Q = 0$$

Comme les matrices G et F sont symétriques, on a :

$$G^{-1} \ddot{Q} + F Q = 0 \quad \text{ou} \quad \ddot{Q} + G F Q = 0$$

Les valeurs propres de la matrice $G F$ sont les pulsations des modes normaux de vibration.

Les coordonnées internes de symétrie sont des combinaisons linéaires des coordonnées internes qui engendrent des sous-espaces invariants dans les opérations du groupe de symétrie de la molécule. La méthode de Wilson consiste à exprimer les matrices G et F dans la base des coordonnées internes de symétrie, pour obtenir une factorisation de ces matrices et de leur produit GF . La plus grande rapidité du calcul des valeurs propres que cette factorisation permet est importante lorsque la diagonalisation doit être itérée pour ajuster les constantes de force.

Pour une molécule octaédrique XY_6 dont le groupe de symétrie est O_h , la matrice GF voit sa dimension réduite de 15 à 6 par suite de la dégénérescence des modes ν_2 à ν_6 . Et la matrice de dimension 6 se factorise en cinq matrices de dimensions 1, 1, 2, 1, 1 correspondant aux cinq représentations irréductibles Γ_{1g} , Γ_{3g} , Γ_{4u} , Γ_{5g} et Γ_{5u} du groupe O_h .

La matrice G a pour éléments non nuls / 26 , 37 / :

$$G_{11} = \mu_Y$$

$$G_{22} = \mu_Y$$

$$G_{33} = \mu_Y + 2 \mu_X$$

$$G_{34} = -4 \mu_X$$

$$G_{44} = 2 (\mu_Y + 4 \mu_X)$$

$$G_{55} = 4 \mu_Y$$

$$G_{66} = 2 \mu_Y$$

Pour une molécule octaédrique XY_6 de symétrie O_h , les constantes de force indépendantes sont / 85 , 86 / :

f_r pour l'élongation XY

f'_{rr} pour l'interaction entre liaisons XY adjacentes

f''_{rr} pour l'interaction entre liaisons XY opposées

$f_{r\alpha}$ l'interaction entre l'élongation $X_A Y$ et l'angle $Y_A X Y$

$f'_{r\alpha}$ pour l'interaction entre une élongation et une déformation dans le plan perpendiculaire à cette élongation

f_{α} pour la déformation de l'angle $Y_A X Y$

$f'_{\alpha\alpha}$ pour l'interaction entre déformations adjacentes dans le même plan

$f_{\alpha\alpha}$ pour l'interaction entre déformations adjacentes perpendiculaires

$f'''_{\alpha\alpha}$ pour l'interaction entre déformations non adjacentes mais dans le même plan

$f''_{\alpha\alpha}$ pour l'interaction entre déformations non adjacentes perpendiculaires.

$f''_{r\alpha}$ pour l'interaction entre une élongation et la déformation non adjacente dans un plan contenant l'élongation.

Dans le champ de forces de valence généralisé, le nombre de constantes de force est ainsi supérieur au nombre de fréquences vibrationnelles observables. Au lieu du champ de forces de valence généralisé, YERANOS / 33 / utilisa pour UF_6^- le champ de forces de UREY-BRADLEY, dans lequel on tient compte des élongations et des déformations, et des constantes de force répulsives entre atomes non liants. Ce champ de forces ne dépend plus que de quatre constantes de force. YERANOS s'était appuyé sur les fréquences de UF_6 publiées par REISFELD et CROSBY dont nous avons vu qu'elles sont incorrectes.

MacCORDICK et al. / 37 / ayant utilisé le champ de forces de valence généralisé pour déterminer les constantes de force de l'ion UCl_6^- , nous avons choisi d'utiliser le même champ de forces qu'eux afin de pouvoir comparer les constantes de force de UF_6^- et de UCl_6^- (Tableau 7).

La matrice F dépend de dix constantes de force sur onze et s'exprime à l'aide de sept paramètres seulement / 85 , 86 / :

$$\begin{aligned} F_{11} &= f_r + 4 f'_{rr} + f''_{rr} & F_{44} &= f_\alpha - f'''_{\alpha\alpha} + 2 (f_{\alpha\alpha} - f_{\alpha\alpha}') \\ F_{22} &= f_r - 2 f'_{rr} + f''_{rr} & F_{55} &= f_\alpha - f'''_{\alpha\alpha} - 2 (f_{\alpha\alpha}' - f_{\alpha\alpha}''') \\ F_{33} &= f_r - f''_{rr} & F_{66} &= f_\alpha - f'''_{\alpha\alpha} - 2 (f_{\alpha\alpha} - f_{\alpha\alpha}'') \\ F_{34} &= 2 (f_{r\alpha} - f_{r\alpha}'') \end{aligned}$$

Dans chacune des combinaisons linéaires $f_{r\alpha} - f_{r\alpha}''$, $f_\alpha - f_{\alpha\alpha}'''$, $f_{\alpha\alpha} - f_{\alpha\alpha}''$ et $f_{\alpha\alpha}' - f_{\alpha\alpha}'''$, on prévoit que le second terme est petit devant le premier, de telle sorte que la matrice F s'exprime dans cette approximation en fonction des sept paramètres f_r , f'_{rr} , f''_{rr} , $f_{r\alpha}$, f_α , $f_{\alpha\alpha}$, $f'_{\alpha\alpha}$.

Puisqu'il y a cinq modes actifs en absorption ou en diffusion, il faut ajouter deux conditions pour que le problème du calcul des constantes de force soit

déterminé. Nous avons supposé, avec MacCORDICK et al. / 37 /, que les interactions entre les déformations sont négligeables devant les cinq autres constantes de force de la liste des sept principales :

$$f_{\alpha\alpha} = 0 \quad \text{et} \quad f_{\alpha\alpha'} = 0$$

On ajuste des constantes à l'aide du programme FORCE écrit par ROUSSON et NECTOUX / 38 /, que nous avons légèrement modifié. Pour évaluer la signification des résultats, nous avons fait deux ajustements, dont les résultats figurent sur le Tableau 7. Dans l'un (A), on ne tient compte que des quatre fréquences ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_5 connues expérimentalement. Dans l'autre (B), on considère également comme des valeurs expérimentales $\nu_4 = 171 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_6 = 127 \text{ cm}^{-1}$ estimées par interpolation entre les nombres d'onde correspondants pour UF_6 et pour UF_6^{--} (Tableau 8).

La comparaison des colonnes (A) et (B) du Tableau 7 fait ressortir que les constantes f_r , f'_{rr} , f_α sont bien déterminées, que l'ordre de grandeur de f''_{rr} est connu, et que $f_{r\alpha}$ reste en fait complètement indéterminé. Les trois constantes f_r , f'_{rr} , et f''_{rr} sont nettement plus grandes pour UF_6^- que pour UCl_6^- , tandis que f_α ne varie pas de façon significative entre ces deux espèces.

Les données trop peu nombreuses sur les sels de l'anion UBr_6^- / 4 / ne permettent pas de calculer des constantes de force pour cet anion.

8 - Comparaison de UF_6^- avec UF_6 , NpF_6 et PuF_6

Les fréquences des modes normaux de vibration figurant sur le Tableau 8 suggèrent la remarque suivante : alors que l'apport d'un électron à UF_6 correspond à une diminution de toutes les fréquences ν_1 à ν_6 , c'est-à-dire sans équivoque à une diminution de la force de la liaison uranium-fluor, l'augmentation du nombre d'électrons f avec maintien de la neutralité électrique par passage de UF_6 à NpF_6 et PuF_6 a un effet plus nuancé (voir Tableau 8).

TABLEAU 7

Constantes de force du champ de valence généralisé (en mdyn / Å)

	UF ₆ Cs		UCl ₆ ⁻ (+)	
	(A)	(B)	(réf. 37)	(réf. 82)
f _r	2,59	2,70	1,71	1,735
f _{rr} ⁱ	0,36	0,36	0,14	0,140
f _{rr} ⁱⁱ	0,37	0,26	0,17	0,135
f _{rα}	- 0,12	0,16	0,005	0,026
f _α	0,12	0,11	0,11	0,102

(+) L'analyse vibrationnelle de UCl₆⁻ a également été réalisée par J. SHAMIR, A. SILBERSTEIN, J.R. FERRARO et M. CHOCA, J. Inorg. Nucl. Chem., **37**, 1429 (1975). Les fréquences expérimentales ν_1 à ν_5 qu'ils publient pour UCl₆ B (CH₃)₄ et UCl₆ N (C₃H₇)₄ sont très voisines de celles de Mc CORDICK et al. Plutôt que les constantes de force du champ de valence généralisé, ces auteurs calculent les constantes de force du champ de Urey-Bradley modifié et du champ de valence orbital de Heath et Linnett modifié (voir P. LABONVILLE, J.R. FERRARO, M.C. WALL, S.M.C. et L.J. BASILE, Coord. Chem. Rev., **7**, 257 (1972)).

TABLEAU 8

Fréquences des modes normaux de vibration des espèces

UF₆, UF₆⁻, UF₆²⁻, NpF₆ et PuF₆

Mode		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
Espèce							
UF ₆	gaz	666,6	532,1	625,6	186,9	196,2	143
	solide	662		646			
UF ₆ ⁻		615 à 628	447	495 à 525	?	186 à 210	?
UF ₆ ²⁻		?	?	405	155	?	112
NpF ₆		648	528	624		205	165
PuF ₆		628	523	616		211	173

Les fréquences ν_1 , ν_2 et ν_3 sont abaissées, tandis que les fréquences ν_5 et ν_6 sont augmentées. Cet effet tient vraisemblablement à la distribution angulaire de probabilité de présence des électrons autour du noyau.

Dans la série des hexafluorures connus des éléments à couche 5d incomplète, rhénium, osmium, iridium, platine, on observe de même que les fréquences ν_1 et ν_2 sont abaissées et la fréquence ν_6 augmentée / 26 /. Par contre, ν_5 est diminuée. En effet, l'augmentation du nombre d'électrons non appariés distend les liaisons MF dans les hexafluorures MF_6 , et diminue les fréquences des elongations (ν_1 , ν_2) ; la répulsion entre les nuages électroniques des électrons non appariés et les électrons de liaison explique au contraire que les torsions soient plus difficiles (ν_5).

La plus grande extension de la partie radiale des orbitales lors d'un apport d'électrons sans compensation de charge suffit au contraire à expliquer qualitativement la diminution des fréquences pour les espèces UF_6 , UF_6^- , UF_6^{--} .

b) Structure vibrationnelle de UCl_6^-

La présence d'une bande d'absorption infrarouge vers 300 cm^{-1} est caractéristique de l'espèce UCl_6^- . La raie ν_3 , en effet, a été observée en absorption infrarouge dans les composés des cations césium (303 cm^{-1}), tétraphénylarsonium (306 cm^{-1}), tétraméthylammonium (310 cm^{-1}) et tétrapropylammonium (315 cm^{-1}) dans des solvants non précisés / 4, 5 /.

Dans leur article de revue / 4 /, Selbin et Ortego mentionnent l'observation par Ryan en absorption infrarouge de plusieurs maxima d'absorption à 310, 122, 65 et 56 cm^{-1} pour $UCl_6 \cdot N(C_2H_5)_4$; aucune indexation n'est proposée. Les deux derniers nombres d'onde correspondent vraisemblablement à des modes externes ou à des modes de torsion du cation tétraéthylammonium et les deux premiers aux modes ν_3 et ν_4 de UCl_6^- .

Les spectres de diffusion Raman de complexes de l'ion UCl_6^- ont été étudiés par Shamir et Silberstein / 36 / qui ont observé des fréquences voisines pour les trois complexes examinés .

Les nombres d'onde diminuent légèrement lorsque la taille du cation augmente, mais on peut considérer leur ordre de grandeur comme caractéristique de l'ion UCl_6^- . Ces données sur l'ion UCl_6^- , complétées par d'autres sur les espèces UCl_6 et UCl_6^{--} permettent à Shamir et Silberstein / 36 / de mettre clairement en évidence dans le cas des espèces $(\text{UCl}_6)^{n-}$ l'abaissement de fréquence pour les trois modes ν_1 , ν_2 et ν_5 (leurs chiffres pour ν_6 calculés dans l'hypothèse $\nu_6 = \nu_5 / \sqrt{2}$ ne sont évidemment pas significatifs). Il est remarquable dans leur cas que le rapport

$$\frac{\nu_1(\text{UCl}_6^{--})}{\nu_1(\text{UCl}_6^-)} \text{ valant } 0,89 \text{ et } 0,86 \text{ avec les ions } \text{Cs}^+ \text{ et } \text{N}(\text{CH}_3)_4^+$$

$$\text{respectivement, soit plus petit que le rapport } \frac{\nu_1(\text{UCl}_6^-)}{\nu_1(\text{UCl}_6)} \text{ valant } 0,95 \text{ et } 0,94$$

avec les mêmes ions. Il est malheureusement impossible d'interpréter ces chiffres seuls en termes de variation de la force de liaison.

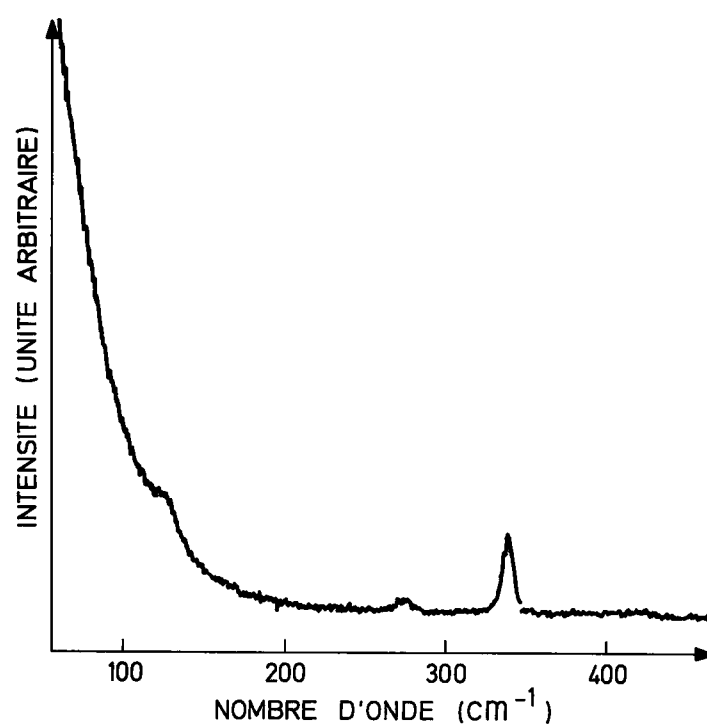
Mac CORDICK et al. / 37 / ont pu observer non seulement le spectre Raman mais encore le spectre d'absorption infrarouge de UCl_6^- dans un composé qu'ils ne précisent pas ⁽⁺⁾ (où l'octaèdre UCl_6^- est distordu : l'épaule à 275 cm^{-1} dans le spectre infrarouge et la raie faible à 125 cm^{-1} dans le spectre Raman montrent que le mode ν_2 (symétrie O_h) et le mode ν_1 (symétrie O_h) deviennent légèrement actifs en absorption et diffusion Raman respectivement). L'observation des cinq modes vibrationnels actifs leur permet de calculer les cinq constantes de force d'une matrice F de Wilson simplifiée et d'en déduire la constante de force de la liaison U-Cl : $f = 1,7 \text{ mdyne/\AA}$ / 37 /. Cette valeur est très notablement inférieure à celle de la liaison U-F (voir Tableau 7). Deux des quatre autres constantes de force sont également nettement plus petites pour UCl_6^- que pour UF_6^- .

(+) Il s'agit en fait de $\text{UCl}_6[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ (lettre de J. Mac CORDICK, 9 Février 1977).

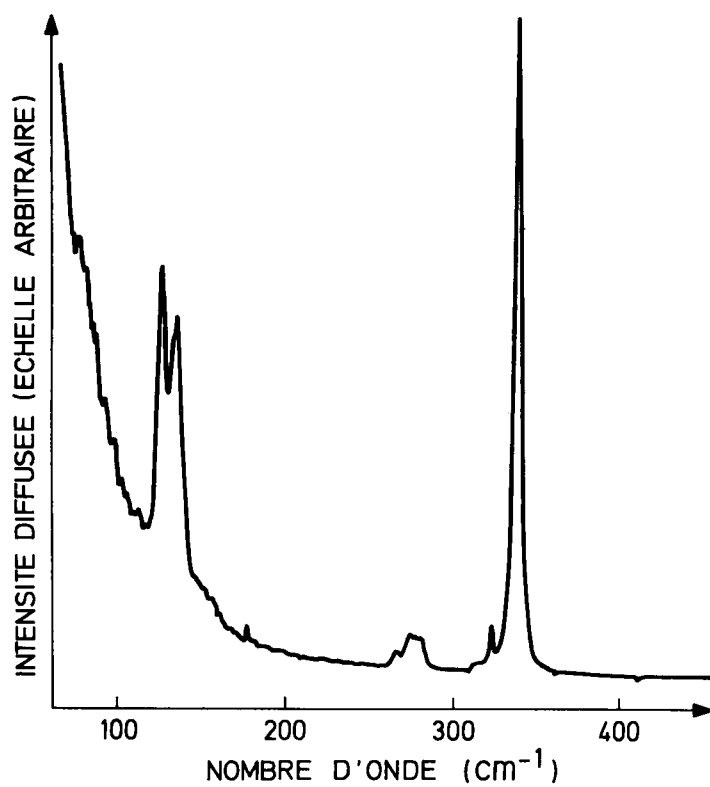
TABLEAU 9

Nombres d'ondes des bandes de diffusion Raman de UCl_6Cs (en cm^{-1})

Phase	Solide	dissoute dans le propylène carbonate	dissoute dans le nitrométhane
Laser à hélium-néon	ν_1	340	336
		324	
		312	
	ν_2	277	273
		269	
	ν_5	139	-
		130	
Laser vert		ν_1	337
		ν_2	-
		ν_5	130



**Fig. 5 - SPECTRE DE DIFFUSION RAMAN
de CsUCl_6 en solution dans le nitrométhane**



**Fig. 6 - SPECTRE DE DIFFUSION RAMAN
de CsUCl_6 solide**

Les spectres de diffusion Raman de UCl_6Cs (figures 5 et 6) ont été enregistrés au Département de Génie Isotopique par Madame Costes dans différentes conditions comme le montre le Tableau 9.

La comparaison avec la première colonne du Tableau 4 fait apparaître des nombres d'onde plus faibles pour ν_1 et ν_2 . Mais surtout, la décomposition bien apparente des raies ν_2 et ν_5 en deux raies au moins (Tableau 6), et l'apparition d'une petite raie à 312 cm^{-1} issue de ν_3 (symétrie O_h) montre là encore un abaissement de symétrie. La décomposition de ν_2 en deux composantes distantes de 8 cm^{-1} montre que le groupe de symétrie ponctuelle ne peut être ni O_h ni D_{3d} ; ce pourrait être D_{4h} ou un sous-groupe de D_{3d} ou de D_{4h} . Remarquons au passage que le nombre des transitions électroniques f-f étant le même pour tous les groupes ponctuels n'appartenant pas aux classes isosaédrique et cubique au sens de Runciman (voir Tableau 10) / 62 /, la spectroscopie d'absorption visible ne peut pas conduire à une telle conclusion.

Les fréquences vibrationnelles de UCl_6Cs (Tableau 9), sont, comme pour UF_6Cs , utiles à l'analyse du spectre vibronique observé, comme on le verra dans la suite.

Parmi les espèces isoélectroniques de UCl_6^- qu'il serait intéressant de comparer, on ne connaît, semble-t-il, que l'ion PaCl_6^{--} , étudié par Edelstein et al. / 58 / en spectroscopie d'absorption dans le domaine visible. Edelstein et al. attribuent la bande vibrationnelle à 109 cm^{-1} déduite de la structure vibronique de PaCl_6 N $(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ au mode ν_4 . L'hexachlorure de neptunium et l'ion ThCl_6^{---} sont inconnus.

11.3 - Structure électronique des anions UF_6^- , UCl_6^- et UF_8^{---}

a) Introduction

Il ne fait plus de doute aujourd'hui que les électrons non appariés des espèces fortement ionisées (trois fois et plus) des actinides appartiennent à la couche

TABLEAU 10
Classes de Runciman et décomposition des multiplets

A - Classes de Runciman

Classe	Groupes
Icosaédrique	K, K_h
Cubique	O_h, O, T_d, T_h, T
Hexagonale	$D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_6, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}, D_3, C_{3v}, S_6, C_3, C_{6h}$
Quadratique	$D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_4, D_{2d}, S_4$
Basse symétrie	$D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_s, S_2, C_1$
D_5	D_{5h}, D_5
D_8	D_{8h}, D_8

B - Décomposition des multiplets pour J entier

J Classe	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Icosaédrique	1	1	1	2	2	3	4	4	4
Cubique	1	1	2	3	4	4	6	6	7
D_5	1	2	3	4	5	7	8	9	10
D_8	1	2	3	4	6	7	8	9	11
Hexagonale	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Quadratique	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Basse symétrie	1	3	5	7	9	11	13	15	17

C - Décomposition des multiplets pour J demi-entier

J Classe	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	$\frac{15}{2}$	$\frac{17}{2}$
Icosaédrique	1	1	1	2	2	3	4	3	4
Cubique	1	1	2	3	3	4	5	5	6
Toutes les autres symétries	1	2	3	4	5	6	7	8	9

5 f / 38 / plutôt qu'à la couche 6 d comme on l'avait d'abord cru / 39 /. En particulier l'uranium pentavalent présent dans les anions UF_6^- et UCl_6^- a pour configuration électronique $[\text{Rn}] 5f^1$ où $[\text{Rn}]$ symbolise un cœur de radon. Si les ions des éléments de transition à électrons 3 d, et les ions de terres rares à électrons 4 f ont été étudiés dans de nombreux composés ou complexes, il n'en va pas du tout de même pour les actinides à forte radioactivité, ni même pour l'uranium. On sait maintenant que les ions de transition sont assez fortement et parfois très fortement couplés aux coordinats, et que le terme de l'hamiltonien dû au champ cristallin des coordinats, l'emporte sur le terme de couplage spin-orbite / 40 /, tandis que la situation inverse prévaut pour les ions de terres rares / 41 /.

Les études spectroscopiques de quelques composés d'actinides à symétrie cubique ont montré que les termes de champ cristallin et de couplage spin-orbite sont du même ordre de grandeur et doivent être diagonalisés simultanément. C'est ce qu'ont réalisé Satten, Schreiber et Wong / 42 / à propos de l'ion UCl_6^{--} ainsi que Goodman / 43 / à propos de l'hexafluorure de plutonium PuF_6 , également de configuration f^2 .

L'hamiltonien pour la configuration f^2 comporte en plus des termes de champ cristallin et de couplage spin-orbite mentionnés précédemment, un terme de répulsion interélectronique qui n'existe évidemment pas pour la configuration f^1 . La configuration $5f^1$ présente donc sur les autres configurations $5f^n$ l'avantage d'une relative simplicité. D'une part, l'hamiltonien électronique pour cette configuration :

$$\mathcal{H} = \zeta \vec{l} \cdot \vec{s} + \mathcal{V}(r)$$

(où ζ désigne la constante de couplage spin-orbite, \vec{l} et \vec{s} les opérateurs moments cinétiques orbital et de spin et $\mathcal{V}(r)$ l'hamiltonien de champ cristallin) dépend d'un plus petit nombre de paramètres ; d'autre part, le spectre de ses niveaux d'énergie est beaucoup moins riche et se prête bien à une confrontation avec les niveaux d'énergie expérimentaux.

Cette simplicité du spectre électronique prévu ne correspond pas à la réalité du spectre d'absorption observé. Les pics d'absorption doivent être interprétés

par des transitions électroniques et vibrationnelles simultanées - dites transitions vibroniques. Mais du moins les structures vibroniques associées aux transitions électroniques pures ont-elles peu de chance de se recouvrir puisque les changements d'énergie associés aux transitions vibrationnelles sont de quelques centaines de cm^{-1} , tandis que les transitions électroniques sont séparées par plusieurs milliers de cm^{-1} , en général.

L'identification des transitions électroniques pures à certains pics d'absorption du spectre expérimental reste cependant délicate, comme le montre la controverse / 7 , 4 , 5 / autour du spectre de UF_6Cs .

b) Le spectre d'absorption de UF_6Cs

Dans le cas de UF_6Cs , le spectre d'absorption a été enregistré dans les domaines visible et proche infrarouge par Reisfeld et Crosby / 7 / à 298 et à 75 K. On ne dispose malheureusement pas de spectre enregistré à température plus basse, mais la structure vibronique est déjà discernable sur le spectre (figure 7) enregistré à 75 K. La difficulté essentielle consiste à identifier les transitions électroniques pures. Les pics d'absorption à $4\,587\text{ cm}^{-1}$, $5\,093\text{ cm}^{-1}$ et $5\,600\text{ cm}^{-1}$ sont espacés de 506 et 507 cm^{-1} respectivement (Tableau II de la réf. 7). Un tel écart est très voisin du nombre d'ondes 503 cm^{-1} mesuré en absorption infrarouge (mode ν_3). Comme l'énergie d'excitation du mode ν_3 est bien plus grande que l'énergie de Boltzmann kT ($\approx 50\text{ cm}^{-1}$), l'énergie vibrationnelle ne peut qu'être absorbée. Les trois pics correspondent donc respectivement à la transition électronique pure, et aux transitions vibroniques correspondantes $\Delta\nu_3 = 1$ et $\Delta\nu_3 = 2$; nous confirmons donc l'attribution de Reisfeld et Crosby pour la première transition électronique (voir figure 7) $E(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8) = 4\,587\text{ cm}^{-1}$.

L'identification du pic à $4\,941\text{ cm}^{-1}$, distant de 354 cm^{-1} du pic attribué à la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ apparaît incertaine, il peut s'agir d'une transition vibronique $E(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8) + h\nu_2 - h\nu_6$, mettant en oeuvre une transition ungerade ν_6 et une transition gerade ν_2 . On voit sur le Tableau 4 que l'énergie $h(\nu_2 - \nu_6)$ a approximativement le bon ordre de grandeur.

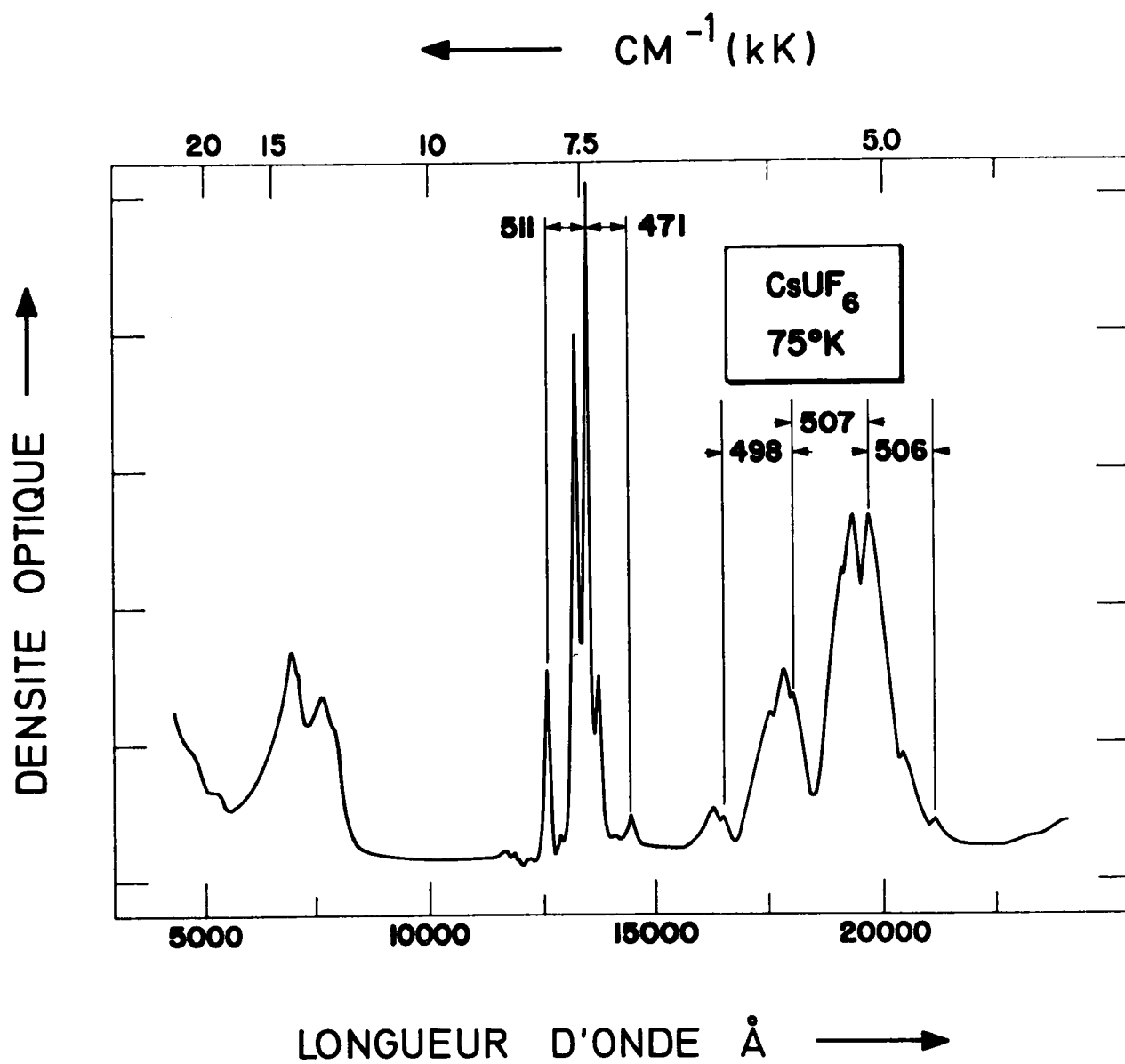


Fig. 7 - SPECTRE D'ABSORPTION DE CsUF_6 ,
D'APRES REISFELD ET CROSBY

Le niveau d'énergie Γ_8 étant décomposé par le champ cristallin, une autre transition électronique pure est attendue dans cette même région du spectre. Il n'est pas possible de l'identifier a priori.

Dans la région comprise entre 6 500 et 8 000 cm^{-1} les bandes sont beaucoup plus fines qu'ailleurs dans le spectre. Cette particularité se retrouve sur les spectres d'absorption de $\text{UF}_6\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{UCl}_6\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ et $\text{UCl}_6\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ publiés par J.L. Ryan / 5 /. La relation finesse des transition vibroniques dans ce domaine de nombres d'ondes caractérise donc la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$. (+)

Ballhausen et Moffitt / 44 / ont suggéré que de telles transitions étaient essentiellement des transitions de spin. Alors que la figure ramassée de Reisfeld et Crosby (figure 7) ne permet pas de le discerner, il apparaît très clairement sur la figure 5 de Ryan / 5 / reproduisant à grande échelle les spectres des trois complexes de tétraphénylarsonium mentionnés ci-dessus que la raie centrale est plus fine que les autres raies du motif central, et que ce motif est bien symétrique par rapport à cette raie centrale. Aussi suivons-nous l'interprétation de Ryan et non celle de Reisfeld et Crosby en attribuant la raie centrale à 7 399 cm^{-1} du motif central de UF_6Cs à la transition électronique pure $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$.

Le spectre de UF_6Cs comporte à des nombres d'ondes sensiblement plus élevés deux bandes dont les maxima se situent à 13 208 et 14 395 cm^{-1} . Reisfeld et Crosby les avaient attribués à des transitions vibroniques provenant des transitions électroniques $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8'$ et $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ respectivement, et en avaient déduit les nombres d'ondes de ces transitions électroniques pures : 12 705 et 14 245 cm^{-1} respectivement.

(+) Dans une étude très récente, Judd / 76 / observe que les paraboles représentant l'énergie en fonction de la coordonnée interne de symétrie Q_{A_1} ont le même axe pour la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$, et que cela explique la finesse de la raie. Au contraire, la décomposition des niveaux Γ_8 par effet Jahn-Teller contribue à élargir les transitions $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$.

Si l'on adopte cette détermination des énergies des transitions électroniques dans cette région du spectre, l'ajustement des paramètres de l'hamiltonien électronique (voir plus loin paragraphe 7) conduit systématiquement (c'est-à-dire quelles que soient les attributions retenues dans tout le domaine de plus basse énergie) à des paramètres k et k' anormalement petits pour l'électron $5f$ non liant de UF_6Cs , et à une constante de couplage spin-orbite d'environ $2\,400\text{ cm}^{-1}$ bien supérieure à celle déterminée expérimentalement par Kaufman / 64 / pour l'ion libre ($\zeta_{5f} = 2\,173,9\text{ cm}^{-1}$).

L'observation par Ryan / 5 / pour $UF_6As(C_6H_5)_4$ d'une bande vers $15\,900\text{ cm}^{-1}$ (+) montre que le niveau d'énergie le plus élevé de la configuration $5f^1$ se situe vers $15\,900\text{ cm}^{-1}$ et non pas vers $14\,400\text{ cm}^{-1}$: le maximum d'absorption à $15\,760\text{ cm}^{-1}$ publié par Reisfeld et Crosby correspondrait donc à la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$.

Les deux bandes d'absorption centrées sur $13\,208\text{ cm}^{-1}$ et $14\,395\text{ cm}^{-1}$ doivent, par conséquent, être attribuées à la décomposition de la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8'$ par le champ cristallin de symétrie D_{3d} (Tableau 11).

Cette attribution des raies conduit, comme on le verra plus loin (paragraphe 7 et Tableau 19) à des paramètres k , k' et ζ (voir définition de k et k' au paragraphe 3.c) tout à fait plausibles. Le calcul apporte donc une confirmation à l'attribution des transitions de Ryan.

c) Covalence de la liaison U-F et résonance paramagnétique électronique

Eisenstein et Pryce / 1 / furent les premiers à introduire l'effet de la covalence dans une analyse des propriétés électroniques d'un ion de configuration

(+) Cette attribution résulte d'une comparaison du spectre avec ceux des complexes homologues de chlore et de brome. Reisfeld et Crosby qui tabulent des maxima d'absorption à $15\,049$ et $15\,760\text{ cm}^{-1}$ les ont implicitement rejetés.

TABLEAU 11
Attributions des transitions électroniques pour UF_6Cs , UF_6NO , UF_6NO_2 , UCl_6Cs et $UBr_6N(CH_3)_4$

Composé Transition	UF_6Cs	UF_6NO	UF_6NO_2	UCl_6Cs	UCl_6^{+}	$UBr_6N(CH_3)_4$	UBr_6^{+}
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ Réf.	4 587 (ce travail)	5 090 (63)	non observé (63)	3 275 (63)		3 500 ± 500 (60)	
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$	7 399	7 350	7 360	7 050		6 831	
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$	13 208 14 395	13 000 14 080	12 990 14 110	9 950 10 490		9 487	
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$	15 760	15 500	15 630 à 15800	11 800 ou 11 500		10 650	
g	0,849 et 0,639	0,740 ± 0,007 (ce travail)		1,21 ± 0,05 (ce travail)	1,12	1,39	1,21
réf.	(46)					(70)	
ΔH		520 gauss à 4,2 K et 77 K		2 600 gauss à 77 K	1 200 gauss à 293 K		850 gauss à 293 K

(+) J. SELBIN et H.J. SHERRILL (Inorg. Chem., 13, 1235 (1974)). Ces auteurs n'indiquent pas les cations correspondants. Leurs valeurs de g sont singulièrement plus petites que la nôtre pour UCl_6Cs ou que celle de STUMPP (réf. 70) pour $UBr_6N(CH_3)_4$ et nous ne nous l'expliquons pas. Dans les calculs de structure électronique (résultats sur le Tableau 19), on a pris g = 1,21 et 1,39.

f^1 en coordination octaédrique. Ils firent remarquer que l'on pouvait tenir compte du mélange des orbitales $5f\delta$ sous-tendant la représentation irréductible Γ_{4u} du groupe O_h avec les combinaisons linéaires d'orbitales $2p$ des fluors coordonnés en multipliant par un facteur \sqrt{k} l'amplitude des orbitales $5f\delta$. On réduit de même par un facteur $\sqrt{k'}$ l'amplitude des orbitales $5f\epsilon$ sous-tendant la représentation irréductible Γ_{5u} .

La matrice de l'hamiltonien \mathcal{H} cubique définie sur le Tableau 12 se factorise en trois matrices de dimensions 2, 2, 1 que nous reproduisons dans le Tableau 12.

Le Tableau 13 indique les fonctions définissant la base. Il corrige le Tableau 1 de la référence / 45 /.

Les spins-orbitales du Tableau 13 constituent une base adaptée à la symétrie cubique. Le spin fictif \tilde{S} (réf. 47, page 626) permet de classer les spins-orbitales sous-tendant une même représentation irréductible du groupe O_h . \tilde{S} vaut $\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ pour les états sous-tendant Γ_6 ou Γ_7 , et $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ ou $-\frac{3}{2}$ pour les états sous-tendant Γ_8 .

Les fonctions propres du doublet Γ_7 fondamental s'écrivent :

$$\psi_{1/2} = \cos \theta \cdot \varphi_{1/2} - \sin \theta \cdot \varphi'_{1/2}$$

$$\psi_{-1/2} = \cos \theta \cdot \varphi_{-1/2} - \sin \theta \cdot \varphi'_{-1/2}$$

le tenseur g , qui, en symétrie O_h se ramène à un scalaire g_o , est déterminé par / 1 / :

$$g_o = 2 \cos^2 \theta - 8 \sqrt{\frac{k}{3}} \sin \theta \cos \theta - \frac{2}{3} (1 - k) \sin^2 \theta$$

TABLEAU 12

Matrices de l'hamiltonien électronique pour un champ
cristallin de symétrie O ou O_h

$$\mathcal{H}_{\text{cubique}} = \zeta \vec{l} \cdot \vec{s} + V_{4c} \cdot \frac{33}{8} \left(\frac{p_4^0 + 5 p_4^4}{r^4} \right) + \\ V_{6c} \cdot \frac{429}{80} \left(\frac{p_6^0 - 21 p_6^4}{r^6} \right)$$

$$\Gamma_7 \begin{bmatrix} -12 V_{4c} + 48 V_{6c} & \sqrt{3} k \zeta \\ \sqrt{3} k \zeta & -2 V_{4c} - 36 V_{6c} - \frac{1}{2} k \zeta \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_8 \begin{bmatrix} -2 V_{4c} - 36 V_{6c} + \frac{1}{4} k \zeta & \frac{3}{4} \sqrt{5 k k'} \zeta \\ \frac{3}{4} \sqrt{5 k k'} \zeta & 6 V_{4c} + 20 V_{6c} - \frac{3}{4} k' \zeta \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_6 \left[\frac{3}{2} k' \zeta + 6 V_{4c} + 20 V_{6c} \right]$$

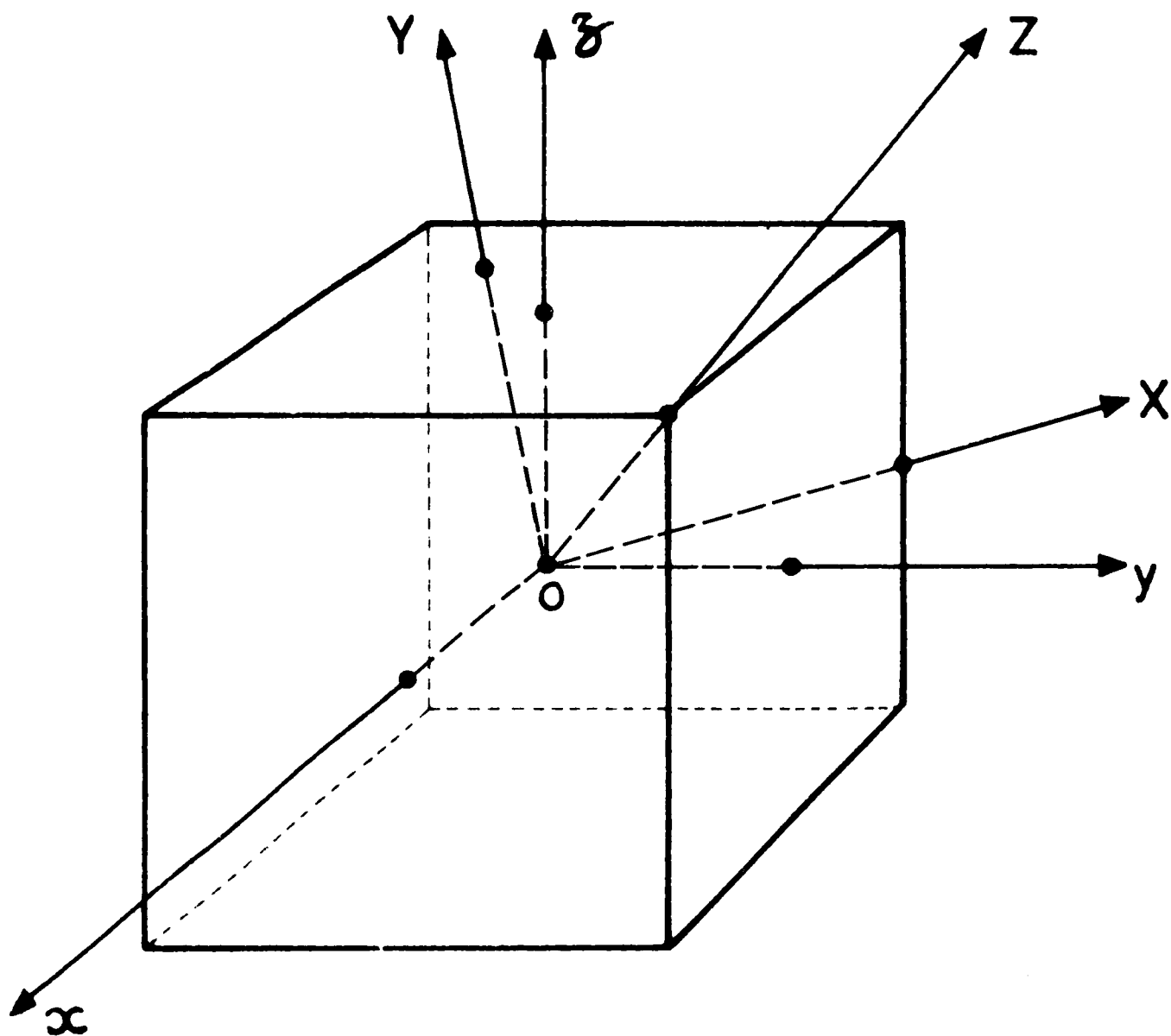


Fig. 8 - Systèmes d'axes appropriés à l'étude de déformations quadratiques ($Oxyz$) ou trigonale ($OXYZ$).
L'axe OX est une axe de symétrie C'_2 du cube

$\Gamma_4 \left\{ \begin{array}{l} \delta_{-1} = -\frac{\sqrt{6}}{6} y_3^1 - i \frac{\sqrt{30}}{6} y_3^{-2} \\ \delta_0 = \frac{2}{3} y_3^0 + i \frac{\sqrt{10}}{6} (y_3^3 + y_3^{-3}) \\ \delta_{-1} = -\frac{\sqrt{6}}{6} y_3^{-1} - i \frac{\sqrt{30}}{6} y_3^2 \end{array} \right.$	$\Gamma_8 \left\{ \begin{array}{l} \eta_{3/2} = \delta_1 \\ \eta_{1/2} = \frac{\sqrt{6}}{3} \delta_0 + \frac{\sqrt{3}}{3} \bar{\delta}_1 \\ \eta_{-1/2} = \frac{\sqrt{6}}{3} \bar{\delta}_0 + \frac{\sqrt{3}}{3} \delta_{-1} \\ \eta_{-3/2} = \bar{\delta}_{-1} \end{array} \right.$ $\Gamma_6 \left\{ \begin{array}{l} \zeta_{1/2} = \frac{\sqrt{3}}{3} \delta_0 - \frac{\sqrt{6}}{3} \bar{\delta}_1 \\ \zeta_{-1/2} = \frac{\sqrt{3}}{3} \bar{\delta}_0 - \frac{\sqrt{6}}{3} \delta_{-1} \end{array} \right.$
$\Gamma_5 \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_1 = i \frac{\sqrt{30}}{6} y_3^1 + \frac{\sqrt{6}}{6} y_3^{-2} \\ \varepsilon_0 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (y_3^3 - y_3^{-3}) \\ \varepsilon_{-1} = -i \frac{\sqrt{30}}{6} y_3^{-1} - \frac{\sqrt{6}}{6} y_3^2 \end{array} \right.$	$\Gamma_8 \left\{ \begin{array}{l} x_{3/2} = \frac{i}{3} \varepsilon_1 + \frac{2\sqrt{2}}{3} \bar{\varepsilon}_{-1} \\ x_{1/2} = \frac{-i\sqrt{6}}{3} \varepsilon_0 - i \frac{\sqrt{3}}{3} \bar{\varepsilon}_1 \\ x_{-1/2} = i \frac{\sqrt{6}}{3} \bar{\varepsilon}_0 + i \frac{\sqrt{3}}{3} \varepsilon_{-1} \\ x_{-3/2} = -\frac{2\sqrt{2}}{2} \varepsilon_1 - \frac{i}{3} \bar{\varepsilon}_{-1} \end{array} \right.$ $\Gamma_7 \left\{ \begin{array}{l} \varphi'_{1/2} = i \frac{\sqrt{3}}{3} \varepsilon_0 - i \frac{\sqrt{6}}{3} \bar{\varepsilon}_1 \\ \varphi'_{-1/2} = -i \frac{\sqrt{3}}{3} \bar{\varepsilon}_0 + i \frac{\sqrt{6}}{3} \varepsilon_{-1} \end{array} \right.$
$\Gamma_2 \quad \beta = \frac{\sqrt{5}}{3} y_3^0 - i \frac{\sqrt{2}}{3} (y_3^3 + y_3^{-3})$	$\Gamma_7 \left\{ \begin{array}{l} \varphi_{1/2} = \beta \\ \varphi_{-1/2} = \bar{\beta} \end{array} \right.$

TABLEAU 13 Fonctions d'onde orbitales et spin-orbitales d'un électron 5f en site cubique ou trigonal. L'axe de quantification est un axe de symétrie d'ordre 3. Une barre au-dessus d'une orbitale indique que le spin est dans l'état -1/2. Cette table corrige le tableau 1 de P. RIGNY, A.J. DIANOUX et P. PLURIEN.

J. Phys. Chem. Solids, 32, 1175 (1971)

Ce modèle a été appliqué par Rigny et Plurien / 46 / au cas des complexes UF_6Li , UF_6Na et UF_6Cs . Ils déterminèrent l'énergie $V = E(\Gamma_5) - E(\Gamma_2)$ de la première orbitale excitée en supposant $k = 1$, $k' = 1$ et $\zeta = 1947 \text{ cm}^{-1}$. Leur valeur pour UF_6Cs , $V = 4370 \text{ cm}^{-1}$ (+) est beaucoup plus grande que celle de Reisfeld et Crosby qui donnent $V = 2429 \text{ cm}^{-1}$.

Rigny et Plurien estimèrent, d'autre part, le paramètre k pour UF_6Cs à partir de la différence d'énergie $E(\Gamma'_7) - E(\Gamma_7)$ qu'on peut déduire du facteur g par l'intermédiaire de θ en supposant $\zeta = 1947 \text{ cm}^{-1}$ et trouvèrent une valeur $k = 0,78$. Au contraire, en supposant $k = 1$, ils trouvaient $\zeta = 1770 \text{ cm}^{-1}$.

Eastman et Hecht / 55 / ont utilisé le même modèle que Rigny et Plurien, mais en tenant compte à la fois des transitions électroniques telles que Reisfeld et Crosby avaient cru les déterminer, et du facteur g moyen. La constante de couplage spin-orbite pour l'ion libre, tirée de la référence / 53 /, $\zeta_{5f} = 2172 \text{ cm}^{-1}$, est sensiblement plus grande que la valeur de Reisfeld et Crosby adoptée par Rigny et Plurien : $\zeta_{5f} = 1955 \text{ cm}^{-1}$.

Les paramètres qu'ils déterminent sont :

$$\begin{array}{ll} V_{4c} = 630,8 \text{ cm}^{-1} & V_{6c} = 41,94 \text{ cm}^{-1} \\ \text{d'où} & V = 2785 \text{ cm}^{-1} \quad V' = 7395 \text{ cm}^{-1} \\ \text{avec} & k = 0,77 \quad k' = 0,53 \end{array}$$

La valeur de V est beaucoup plus proche de celle de Reisfeld et Crosby que de celle de Rigny et Plurien.

(+) Cette valeur est trop grande ; le calcul exact donne : $V = 3950 \text{ cm}^{-1}$.

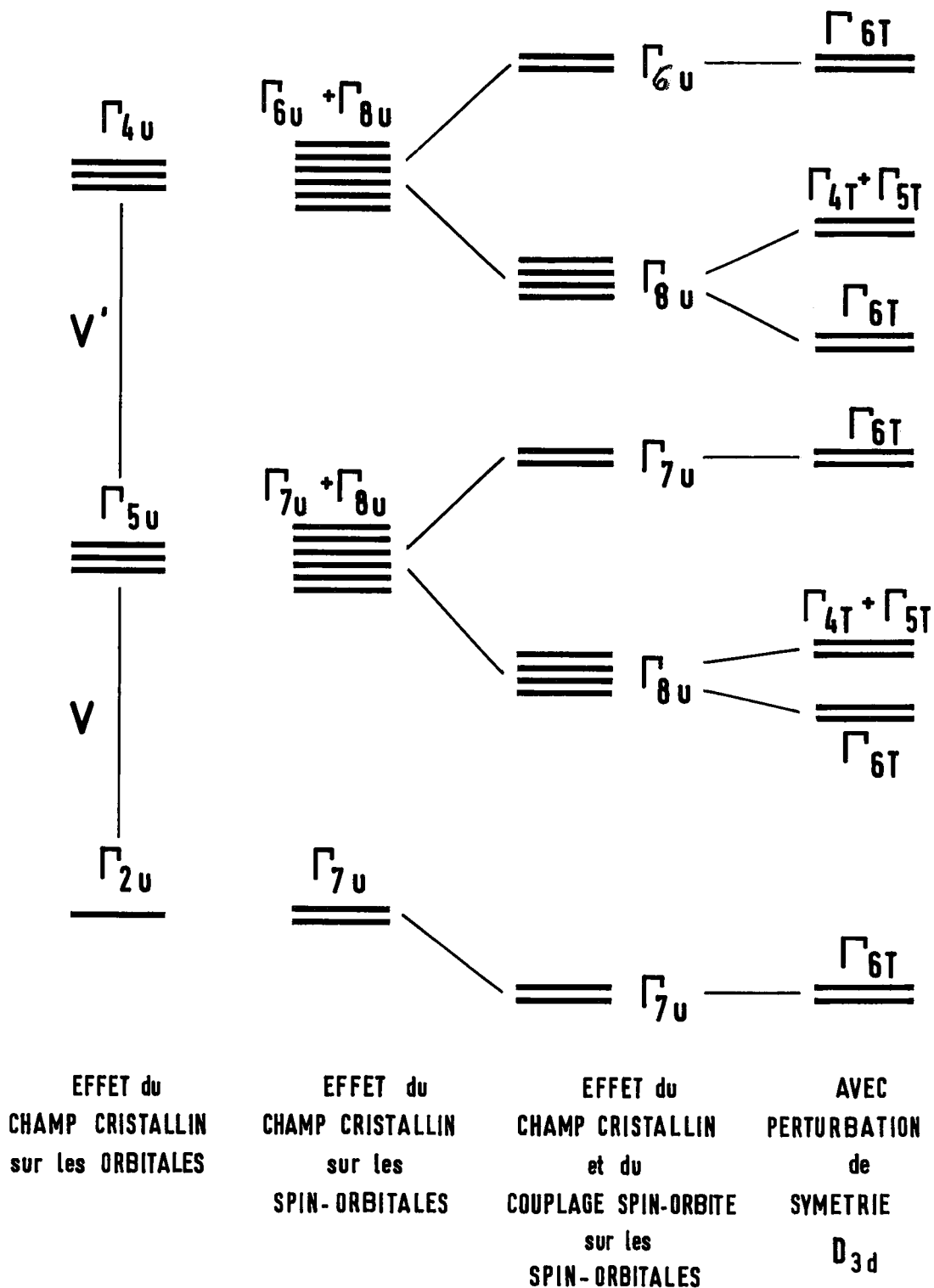


Fig.9 - SCHEMA DES NIVEAUX D'ENERGIE DE LA CONFIGURATION f_1 EN CHAMP CRISTALLIN OCTAEDRIQUE , SANS ET AVEC CHAMP CRISTALLIN DE SYMETRIE D_{3d}

d) Déformation de l'octaèdre UF_6^- et anisotropie du tenseur g

Alors que le spectre de résonance magnétique électronique de UF_6Li ne comporte qu'une seule raie apparente et présente une très faible anisotropie, les spectres de UF_6Na et surtout de UF_6Cs sont franchement anisotropes / 46 /. Rigny et Plurien ont déterminé $g_{\parallel} = -0,849$, $g_{\perp} = -0,639$. Le signe - résulte de l'analogie avec l'hexafluorure de neptunium NpF_6 isoélectronique de l'anion UF_6^- .

La forte anisotropie du tenseur g reflète la déformation de l'octaèdre UF_6^- par rapport à un octaèdre régulier.

Rigny, Dianoux et Plurien / 45 / diagonalisent d'abord l'hamiltonien

$$\mathcal{H}_{\text{cubique}} = \vec{S} \cdot \vec{I} \cdot \vec{S} + V_{\text{cubique}}(r)$$

et déterminent ses fonctions propres. Puis ils traitent la partie "non cubique" du potentiel cristallin V_{nc} , qui est invariante dans les opérations de symétrie du groupe D_{3d} , comme une perturbation du premier ordre. Ils calculent cet hamiltonien dans le modèle de charges ponctuelles. L'hamiltonien de champ cristallin total dépend, dans ce modèle, des coordonnées sphériques R (distance U-F) et θ (angle entre l'axe de symétrie d'ordre 3 et les liaisons U-F) ainsi que des valeurs moyennes $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$, $\langle r^6 \rangle$.

Lorsque $\theta = \theta_0 = \text{Arc cos} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) = 54^\circ 44'$, cet hamiltonien total se réduit à :

$$V_{\text{cubique}}(r) = \frac{e^2}{R} \left\{ \frac{7}{16} \cdot \frac{r^4}{R^4} (P_4^0 + 5 \cdot P_4^{4,S}) + \frac{3}{64} \cdot \frac{r^6}{R^6} (P_6^0 - 21 \cdot P_6^{4,S}) \right\}$$

Les polynômes $P_n^{m,\sigma}(\theta)$ sont tabulés sur le Tableau 14 qui constitue une extension du Tableau 15 de la référence / 47 /.

Supposant θ proche de $\text{Arc cos}(\frac{1}{\sqrt{3}})$, Rigny, Dianoux et Plurien remplacent l'hamiltonien $V_{R,\theta}(r)$ par le développement limité au premier ordre

$$V_{\text{cubique}}(r) + (\theta - \theta_0) \cdot \frac{\partial V}{\partial \theta} R, \theta_0(r)$$

et prennent donc

$$V_{\text{non cubique}}(r) = (\theta - \theta_0) \frac{\partial V}{\partial \theta} R, \theta_0(r)$$

Le calcul donne (+) :

$$\begin{aligned} V_{\text{non cubique}}(r) = (\theta - \theta_0) \frac{e^2}{R} \left\{ -3 \sqrt{2} \frac{\langle r^2 \rangle}{R^2} P_2^0 \right. \\ + \frac{5 \sqrt{2}}{12} \frac{\langle r^4 \rangle}{R^4} (P_4^0 - 7 \sqrt{2} P_4^{3,A}) \\ \left. + \frac{7 \sqrt{2}}{16} \frac{\langle r^6 \rangle}{R^6} (P_6^0 + \frac{35}{\sqrt{2}} P_6^{3,A} - \frac{11}{2} P_6^{6,S}) \right\} \end{aligned}$$

Les fonctions propres $\varphi_{1/2}$ et $\varphi_{-1/2}$ perturbées au premier ordre leur servent à un calcul des composantes principales g_{\parallel} et g_{\perp} du tenseur g . L'anisotropie $\gamma = \frac{g_{\parallel} - g_{\perp}}{3}$ est dans cette approximation proportionnelle à

(+) La formule ci-dessus corrige l'équation (3) de la référence / 45 /.

TABLEAU 14

Fonctions harmoniques réelles

Nous tabulons ci-dessous les fonctions harmoniques réelles $Z_n^{m,\sigma}$ jusqu'à $n = 6$.

Ces fonctions se mettent sous la forme $Z_n^{m,\sigma} = C_n^{m,\sigma} \cdot P_n^{m,\sigma}$ où $C_n^{m,\sigma}$ est une constante numérique, et $P_n^{m,\sigma}$ un polynôme homogène et de degré n en x, y, z (on a posé : $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$), à coefficient entiers, solution de l'équation de Laplace.

$$\text{Ainsi } C_4^{3,S} = C_4^{3,A} = \sqrt{\frac{315}{32\pi}} \quad \text{et } P_4^{3,A} = z y (3x^2 - y^2).$$

Les fonctions harmoniques réelles sont reliées aux harmoniques sphériques par les relations :

$$Z_n^{2p,S} = \frac{r^n}{\sqrt{2}} (Y_n^{2p} + Y_n^{-2p})$$

$$Z_n^{2p,A} = -i \frac{r^n}{\sqrt{2}} (Y_n^{2p} - Y_n^{-2p})$$

$$Z_n^{2p+1,S} = \frac{r^n}{\sqrt{2}} (-Y_n^{2p+1} + Y_n^{-2p-1})$$

$$Z_n^{2p+1,A} = i \frac{r^n}{\sqrt{2}} (Y_n^{2p+1} + Y_n^{-2p-1})$$

TABLEAU 14 (suite 1)

$$Z_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Z_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} z$$

$$Z_1^{1,S} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} x$$

$$Z_1^{1,A} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} y$$

$$Z_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3z^2 - r^2)$$

$$Z_2^{1,S} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} x z$$

$$Z_2^{1,A} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} y z$$

$$Z_2^{2,S} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (x^2 - y^2)$$

$$Z_2^{2,A} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} x y$$

$$Z_3^0 = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5z^3 - 3zr^2)$$

$$Z_3^{1,S} = \sqrt{\frac{21}{32\pi}} x (5z^2 - r^2)$$

$$Z_3^{1,A} = \sqrt{\frac{21}{32\pi}} y (5z^2 - r^2)$$

$$Z_3^{2,S} = \sqrt{\frac{105}{16\pi}} z (x^2 - y^2)$$

$$Z_3^{2,A} = \sqrt{\frac{105}{4\pi}} z xy$$

$$Z_3^{3,S} = \sqrt{\frac{35}{32\pi}} x(x^2 - 3y^2)$$

$$Z_3^{3,A} = \sqrt{\frac{35}{32\pi}} y (3x^2 - y^2)$$

TABEAU 14 (suite 2)

$$Z_4^0 = \frac{3}{16 \sqrt{\pi}} (35 z^4 - 30 z^2 r^2 + 3 r^4)$$

$$Z_4^{1,S} = \sqrt{\frac{45}{32\pi}} z (7 z^2 - 3 r^2) x$$

$$Z_4^{1,A} = \sqrt{\frac{45}{32\pi}} z (7 z^2 - 3 r^2) y$$

$$Z_4^{2,S} = \sqrt{\frac{45}{64\pi}} (7 z^2 - r^2) (x^2 - y^2)$$

$$Z_4^{2,A} = \sqrt{\frac{45}{16\pi}} (7 z^2 - r^2) xy$$

$$Z_4^{3,S} = \sqrt{\frac{315}{32\pi}} z x (x^2 - 3 y^2)$$

$$Z_4^{3,A} = \sqrt{\frac{315}{32\pi}} z y (3 x^2 - y^2)$$

$$Z_4^{4,S} = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{315}{\pi}} (x^4 - 6 x^2 y^2 + y^4)$$

$$Z_4^{4,A} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{315}{\pi}} xy (x^2 - y^2)$$

$$Z_5^0 = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{11}{\pi}} (63 z^5 - 70 z^3 r^2 + 15 z r^4)$$

$$Z_5^{1,S} = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{165}{\pi}} (21 z^4 - 14 z^2 r^2 + r^4) x$$

$$Z_5^{1,A} = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{165}{\pi}} (21 z^4 - 14 z^2 r^2 + r^4) y$$

$$Z_5^{2,S} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{1155}{\pi}} z (3 z^2 - r^2) (x^2 - y^2)$$

$$Z_5^{2,A} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{1155}{\pi}} z (3 z^2 - r^2) xy$$

$$Z_5^{3,S} = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} (9 z^2 - r^2) (x^2 - 3 y^2) x$$

$$Z_5^{3,A} = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{385}{2\pi}} (9 z^2 - r^2) (3 x^2 - y^2) y$$

$$Z_5^{4,S} = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{3465}{\pi}} z (x^4 - 6 x^2 y^2 + y^4)$$

$$Z_5^{4,A} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3465}{\pi}} zxy (x^2 - y^2)$$

$$Z_5^{5,S} = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{693}{2\pi}} (x^5 - 10 x^3 y^2 + 5 x y^4)$$

Tableau 14 (suite 3)

$$\begin{aligned}
 Z_{5,A}^5 &= \frac{1}{16} \sqrt{\frac{693}{2\pi}} (5x^4y - 10x^2y^3 + y^5) \\
 Z_6^0 &= \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13}{\pi}} (231 z^6 - 315 z^4 r^2 + 105 z^2 r^3 - 5 r^6) \\
 Z_{6,S}^1 &= \frac{1}{16} \sqrt{\frac{273}{\pi}} z (33 z^4 - 30 z^2 r^2 + 5 r^4) x \\
 Z_{6,A}^1 &= \frac{1}{16} \sqrt{\frac{273}{\pi}} z (33 z^4 - 30 z^2 r^2 + 5 r^4) y \\
 Z_{6,S}^2 &= \frac{1}{32} \sqrt{\frac{1365}{2\pi}} (33 z^4 - 18 z^2 r^2 + r^4) (x^2 - y^2) \\
 Z_{6,A}^2 &= \frac{1}{16} \sqrt{\frac{1365}{2\pi}} (33 z^4 - 18 z^2 r^2 + r^4) xy \\
 Z_{6,S}^3 &= \frac{1}{16} \sqrt{\frac{1365}{2\pi}} z (11 z^2 - 3 r^2) x (x^2 - 3 y^2) \\
 Z_{6,A}^3 &= \frac{1}{16} \sqrt{\frac{1365}{2\pi}} z (11 z^2 - 3 r^2) y (3 x^2 - y^2) \\
 Z_{6,S}^4 &= \frac{1}{32} \sqrt{\frac{819}{\pi}} (11 z^2 - r^2) (x^4 - 6 x^2 y^2 + y^4) \\
 Z_{6,A}^4 &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{819}{\pi}} (11 z^2 - r^2) x y (x^2 - y^2) \\
 Z_{6,S}^5 &= \frac{1}{16} \sqrt{\frac{9009}{2\pi}} z (x^5 - 10 x^3 y^2 + 5 x y^4) \\
 Z_{6,A}^5 &= \frac{1}{16} \sqrt{\frac{9009}{2\pi}} z (y^5 - 10 y^3 x^2 + 5 y x^4) \\
 Z_{6,S}^6 &= \frac{1}{32} \sqrt{\frac{3003}{2\pi}} (x^6 - 15 x^4 y^2 + 15 x^2 y^4 - y^6) \\
 Z_{6,A}^6 &= \frac{1}{16} \sqrt{\frac{3003}{2\pi}} xy (3x^4 - 10 x^2 y^2 + 3 y^4)
 \end{aligned}$$

l'angle de déformation $\varepsilon = \theta - \theta_0$. L'angle ε calculé était positif tout comme la valeur ⁽⁺⁾ publiée par Rosenzweig et Cromer / 10 /.

e) Nouvelle approche de la détermination des paramètres de l'hamiltonien

La forte anisotropie du tenseur g de UF_6Cs suggère de reprendre l'analyse de la structure électronique de la configuration f^1 dans l'hypothèse d'une symétrie ponctuelle D_{3d} plus réaliste qu'une symétrie O_h , mais encore approximative (voir Tableau 1). La théorie des groupes prévoit une levée de dégénérescence des deux niveaux $\Gamma_8(O_h)$ selon le schéma représenté sur la figure 9. Il y a alors 7 doublets de Kramers, et aucun abaissement de symétrie ne pourrait lever la dégénérescence de ces 7 niveaux doublets. Les transitions électroniques pures restent interdites à cause du centre d'inversion.

Le modèle de structure électronique que nous utilisons est une extension de celui de Eisenstein et Pryce. Ceux-ci envisageaient le mélange des orbitales sous-tendant les représentations irréductibles Γ_{4u} et Γ_{5u} du groupe O_h avec des combinaisons linéaires d'orbitales des coordonnés sous-tendant les mêmes représentations irréductibles. Les restrictions des représentations Γ_{4u} et Γ_{5u} de O_h au sous-groupe D_{3d} sont réductibles / 48 / :

O_h	D_{3d}
Γ_{4u}	$A_{2u} + E_u$
Γ_{5u}	$A_{1u} + E_u$
Γ_{2u}	A_{2u}

(+) En fait, les valeurs déduites de la radiocristallographie par Rosenzweig et Cromer d'une part, calculée par Rigny, Dianoux et Plurien d'autre part, sont entachées d'une erreur de signe. Ayant refait les mêmes calculs, nous trouvons ε négatif dans l'un et l'autre cas.

Au lieu de deux coefficients ajustables k et k' , il faudrait donc introduire cette fois 4 coefficients pour rendre compte de l'hybridation des orbitales de la configuration f^1 avec les 18 orbitales 2p (cas des fluors), 3p (chlore) ou 4p (brome) des coordinats / 49 , 55 /.

Faisant l'hypothèse que la levée de dégénérescence des niveaux Γ_8 affectera peu la réduction du moment angulaire orbital, nous avons choisi de conserver deux paramètres seulement : k et k' .

Par conséquent, nous multiplions les éléments de matrice de L par les mêmes coefficients que dans le modèle d'Eisenstein et Pryce.

L'hamiltonien décrivant l'électron f^1 placé dans un environnement de symétrie D_{3d} a pour expression :

$$\mathcal{H} = \zeta \vec{l} \cdot \vec{s} + A_2^0 P_2^0 + A_4^0 P_4^0 + A_4^{3,A} P_4^{3,A} + A_6^0 P_6^0 + A_6^{3,A} P_6^{3,A} + A_6^{6,S} P_6^{6,S}$$

Les opérateurs équivalents $O_n^{m,\sigma}$ de Stevens tabulés par Abragam et Bleaney (réf. 47, Table 15) dans la base des harmoniques sphériques permettent de déterminer les éléments de matrice de l'hamiltonien \mathcal{H} , qui peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{H} = \zeta \vec{l} \cdot \vec{s} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^{3,A} O_4^{3,A} + B_6^0 O_6^0 + B_6^{3,A} O_6^{3,A} + B_6^{6,S} O_6^{6,S}$$

où l'on a posé :

$$B_2^0 = \alpha A_2^0 \langle r^2 \rangle \quad B_4^{m,\sigma} = \beta A_4^{m,\sigma} \langle r^4 \rangle \quad B_6^{m,\sigma} = \gamma A_6^{m,\sigma} \langle r^6 \rangle$$

$$\text{Dans le cas d'un électron } f, \alpha = -\frac{2}{3^2 \cdot 5} \quad \beta = \frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 11} \quad \gamma = -\frac{2^2}{3^3 \cdot 11 \cdot 13}$$

A la symétrie O_h qui est un cas particulier de la symétrie D_{3d} , corres-

pondent les relations suivantes ⁽⁺⁾ entre les paramètres A_n^m :

$$A_2^0 = 0 \quad \frac{A_4^{3,A}}{A_4^0} = 20 \sqrt{2} \quad \frac{A_6^{3,A}}{A_6^0} = - \frac{35}{\sqrt{8}} \quad \frac{A_6^{6,S}}{A_6^0} = - \frac{77}{8}$$

Les paramètres $A_4^0 < r^4 >$ et $A_6^0 < r^6 >$ qui suffisent alors à définir le champ cristallin cubique ne sont pas les mêmes selon que le champ cristallin est quantifié selon un axe C_4 ou C_3 ⁽⁺⁾ :

$$A_4^0 \text{ (axe } C_3) = - \frac{2}{3} A_4^0 \text{ (axe } C_4)$$

$$A_6^0 \text{ (axe } C_3) = - \frac{16}{9} A_6^0 \text{ (axe } C_4)$$

Compte tenu de notre définition (Tableau 12) des paramètres V_{4c} et V_{6c}

$$V_{4c} = \frac{8}{33} A_4^0 \text{ (axe } C_4) \quad V_{6c} = \frac{80}{429} A_6^0 \text{ (axe } C_4)$$

nous trouvons :

$$V_{4c} = - 90 B_4^0 \text{ (axe } C_3)$$

$$V_{6c} = - \frac{405}{4} B_6^0 \text{ (axe } C_3)$$

(+) Abragam et Bleaney (Réf. 47 ; paragraphe 3.4, formule 3.23) expriment l'hamiltonien de champ cristallin de symétrie O_h lorsque l'axe de quantification Oz est un axe C_3 . Notre hamiltonien diffère cependant de celui d'Abragam et Bleaney à cause d'un choix différent des axes Ox et Oy (voir figure 8).

Les spins-orbitales du Tableau 13 de spin fictif $\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ sous-tendent la représentation irréductible Γ_6 du groupe double $D_{3d} / 47 /$; les spins-orbitales de spin fictif $\frac{3}{2}$ ou $-\frac{3}{2}$ sous-tendent les représentations conjuguées $\Gamma_4 + \Gamma_5$ du groupe double D_{3d} . Par conséquent, dans la base réarrangée des spins-orbitales du Tableau 13, la matrice de l'hamiltonien de champ cristallin de symétrie D_{3d} se factorise en deux matrices de dimensions 10 et 4 respectivement. La matrice associée à la représentation Γ_6 de D_{3d} se factorise elle-même en deux matrices identiques de dimension 5.

La dégénérescence de Kramers de tous les niveaux implique que la matrice de dimension 4 a deux racines doubles.

Les Tableaux 15 et 16 donnent les éléments de matrice des opérateurs $O_n^{m,\sigma}$ ainsi que du couplage spin-orbite dans la base réarrangée.

Dans la même base, nous avons calculé (Tableaux 17 et 18) les éléments de matrice des opérateurs $L_x + 2 S_x$ et $L_z + 2 S_z$ nécessaire à la détermination des composantes principales du tenseur g (g_{\parallel} et g_{\perp}) et des composantes principales du tenseur χ de la susceptibilité paramagnétique.

Nous calculons la susceptibilité magnétique à l'aide de la formule de Van Vleck :

$$\chi_{(T)} = \frac{N \beta^2}{k} \sum_i \left\{ \frac{(E_i^{(1)})^2}{T} - 2 E_i^{(2)} \right\} \exp \left(- \frac{E_i^{(0)}}{T} \right) / \sum_i \exp \left(- \frac{E_i^{(0)}}{T} \right)$$

où

- N est le nombre d'Avogadro
- β est le magnéton de Bohr
- k est la constante de Boltzmann

TABLEAU 15

Matrice des opérateurs de champ cristallin dans la base des spin-orbitales définies par Rigny, Dianoux et Plurien, pour la représentation irréductible Γ_6 du double groupe D_{3d}

O_2^0	$S_{1/2}$	$\eta_{1/2}$	$\chi_{1/2}$	$\varphi'_{1/2}$	$\varphi_{1/2}$
$S_{1/2}$	0	$\frac{3}{\sqrt{2}}$	$-\sqrt{\frac{5}{2}}$	$-\sqrt{5}$	$-\sqrt{60}$
$\eta_{1/2}$	$\frac{3}{\sqrt{2}}$	$\frac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{5}{4}}$	$\sqrt{\frac{5}{2}}$	$-\sqrt{120}$
$\chi_{1/2}$	$-\sqrt{\frac{5}{2}}$	$\sqrt{\frac{5}{4}}$	$\frac{15}{2}$	$-\frac{15}{\sqrt{2}}$	0
$\varphi'_{1/2}$	$-\sqrt{5}$	$\sqrt{\frac{5}{2}}$	$-\frac{15}{\sqrt{2}}$	0	0
$\varphi_{1/2}$	$-\sqrt{60}$	$-\sqrt{120}$	0	0	0

O_4^0	$S_{1/2}$	$\eta_{1/2}$	$\chi_{1/2}$	$\varphi'_{1/2}$	$\varphi_{1/2}$
$S_{1/2}$	-140	$200\sqrt{2}$	$\frac{80\sqrt{10}}{3}$	$\frac{160\sqrt{5}}{3}$	$40\sqrt{\frac{10}{3}}$
$\eta_{1/2}$	$200\sqrt{2}$	60	$-\frac{80\sqrt{5}}{3}$	$-\frac{80\sqrt{10}}{3}$	$40\sqrt{\frac{10}{3}}$
$\chi_{1/2}$	$\frac{80\sqrt{10}}{3}$	$-\frac{80\sqrt{5}}{3}$	$\frac{340}{3}$	$-\frac{200\sqrt{2}}{3}$	0
$\varphi'_{1/2}$	$\frac{160\sqrt{5}}{3}$	$-\frac{80\sqrt{10}}{3}$	$-\frac{200\sqrt{2}}{3}$	$\frac{140}{3}$	0
$\varphi_{1/2}$	$40\sqrt{\frac{10}{3}}$	$40\sqrt{\frac{10}{3}}$	0	0	280

O_6^0	$S_{1/2}$	$\eta_{1/2}$	$\chi_{1/2}$	$\varphi'_{1/2}$	$\varphi_{1/2}$
$S_{1/2}$	-800	$-350\sqrt{2}$	$210\sqrt{10}$	$420\sqrt{5}$	$-280\sqrt{5}$
$\eta_{1/2}$	$-350\sqrt{2}$	-1150	$-210\sqrt{5}$	$-210\sqrt{10}$	$-280\sqrt{50}$
$\chi_{1/2}$	$210\sqrt{10}$	$-210\sqrt{5}$	810	$630\sqrt{2}$	0
$\varphi'_{1/2}$	$420\sqrt{5}$	$-210\sqrt{10}$	$630\sqrt{2}$	1140	0
$\varphi_{1/2}$	$-280\sqrt{5}$	$-280\sqrt{50}$	0	0	-1520

O_4^{3s}	$S_{1/2}$	$\eta_{1/2}$	$\chi_{1/2}$	$\varphi'_{1/2}$	$\varphi_{1/2}$
$S_{1/2}$	-10 $\sqrt{2}$	-10	$-\frac{4\sqrt{5}}{3}$	$-\frac{4\sqrt{10}}{3}$	$-\sqrt{\frac{10}{3}}$
$\eta_{1/2}$	-10	$-15\sqrt{2}$	$\frac{2\sqrt{10}}{3}$	$\frac{4\sqrt{5}}{3}$	$-2\sqrt{\frac{5}{3}}$
$\chi_{1/2}$	$-\frac{4\sqrt{5}}{3}$	$\frac{2\sqrt{10}}{3}$	$\frac{5\sqrt{2}}{3}$	$\frac{10}{3}$	0
$\varphi'_{1/2}$	$-\frac{4\sqrt{10}}{3}$	$\frac{4\sqrt{5}}{3}$	$\frac{10}{3}$	$\frac{10\sqrt{2}}{3}$	0
$\varphi_{1/2}$	$-\sqrt{\frac{10}{3}}$	$-2\sqrt{\frac{5}{3}}$	0	0	$20\sqrt{2}$

O_6^{6c}	$S_{1/2}$	$\eta_{1/2}$	$\chi_{1/2}$	$\varphi'_{1/2}$	$\varphi_{1/2}$
$S_{1/2}$	$\frac{200}{3}$	$\frac{200\sqrt{2}}{3}$	0	0	$-80\sqrt{\frac{5}{3}}$
$\eta_{1/2}$	$\frac{200\sqrt{2}}{3}$	$\frac{400}{3}$	0	0	$-80\sqrt{\frac{10}{3}}$
$\chi_{1/2}$	0	0	-240	$120\sqrt{2}$	0
$\varphi'_{1/2}$	0	0	$120\sqrt{2}$	-120	0
$\varphi_{1/2}$	$-80\sqrt{\frac{5}{3}}$	$-80\sqrt{\frac{10}{3}}$	0	0	160

TABEAU 15 (suite)

Matrice des opérateurs de champ cristallin dans la base des spin-orbitales définie par Rigny, Dianoux et Plurien, pour les représentations irréductibles conjuguées Γ_4 et Γ_5 du double-groupe D_{3d}

O_2^0				O_4^0				O_4^{3s}				
$\gamma_{3/2}$	$\chi_{3/2}$	$\chi_{-3/2}$	$\gamma_{-3/2}$	$\gamma_{3/2}$	$\chi_{3/2}$	$\chi_{-3/2}$	$\gamma_{-3/2}$	$\gamma_{3/2}$	$\chi_{3/2}$	$\chi_{-3/2}$	$\gamma_{-3/2}$	
$\gamma_{3/2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\sqrt{\frac{5}{4}}$	$-i\sqrt{10}$	0	-340	$\frac{80\sqrt{5}}{3}$	$\frac{160\sqrt{10}}{3}$	0	$-5\sqrt{2}$	$-\frac{2}{3}\sqrt{10}$	$-i\frac{8}{3}\sqrt{5}$	0
$\chi_{3/2}$	$-\sqrt{\frac{5}{4}}$	$-\frac{15}{2}$	0	$i\sqrt{10}$	$\frac{80\sqrt{5}}{3}$	-20	0	$-i\frac{160\sqrt{10}}{3}$	$-\frac{2}{3}\sqrt{10}$	$5\sqrt{2}$	0	$i\frac{8}{3}\sqrt{5}$
$\chi_{-3/2}$	$i\sqrt{10}$	0	$-\frac{15}{2}$	$-\sqrt{\frac{5}{4}}$	$-i\frac{160\sqrt{10}}{3}$	0	-20	$\frac{80\sqrt{5}}{3}$	$i\frac{8}{3}\sqrt{5}$	0	$5\sqrt{2}$	$-\frac{2}{3}\sqrt{10}$
$\gamma_{-3/2}$	0	$-i\sqrt{10}$	$-\sqrt{\frac{5}{4}}$	$-\frac{3}{2}$	0	$i\frac{160\sqrt{10}}{3}$	$\frac{80\sqrt{5}}{3}$	-340	0	$-i\frac{8}{3}\sqrt{5}$	$-\frac{2}{3}\sqrt{10}$	$-5\sqrt{2}$

O_6^0				O_6^{3s}				O_6^{6c}			
$\gamma_{3/2}$	$\chi_{3/2}$	$\chi_{-3/2}$	$\gamma_{-3/2}$	$\gamma_{3/2}$	$\chi_{3/2}$	$\chi_{-3/2}$	$\gamma_{-3/2}$	$\gamma_{3/2}$	$\chi_{3/2}$	$\chi_{-3/2}$	$\gamma_{-3/2}$
$\gamma_{3/2}$	-450	$210\sqrt{5}$	$i420\sqrt{10}$	0	$90\sqrt{2}$	$12\sqrt{10}$	$i48\sqrt{5}$	0	0	0	0
$\chi_{3/2}$	$210\sqrt{5}$	2070	0	$-i420\sqrt{10}$	$12\sqrt{10}$	-90 $\sqrt{2}$	0	$-i48\sqrt{5}$	0	0	0
$\chi_{-3/2}$	$-i420\sqrt{10}$	0	2070	$210\sqrt{5}$	-48 $\sqrt{5}$	0	-90 $\sqrt{2}$	$12\sqrt{10}$	0	0	0
$\gamma_{-3/2}$	0	$i420\sqrt{10}$	$210\sqrt{5}$	-450	0	$i48\sqrt{5}$	$12\sqrt{10}$	90 $\sqrt{2}$	0	0	0

TABLEAU 16

Matrices de l'opérateur de couplage spin-orbite $\vec{l} \cdot \vec{s}$

	$\zeta_{1/2}$	$\eta_{1/2}$	$\chi_{1/2}$	$\varphi'_{1/2}$	$\varphi_{1/2}$
Représentation Γ_6^T	$\begin{bmatrix} \frac{3}{2} k' & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{3}{4} k' & \frac{3}{4} \sqrt{5 k k'} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{4} \sqrt{5 k k'} & \frac{k}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{k}{2} & \sqrt{3} k \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} k & 0 \end{bmatrix}$				

	$\eta_{3/2}$	$\chi_{3/2}$	$\chi_{-3/2}$	$\eta_{-3/2}$
Représentations conjuguées $\Gamma_4^T + \Gamma_5^T$	$\begin{bmatrix} -\frac{3}{4} k' & \frac{3}{4} \sqrt{5 k k'} & 0 & 0 \\ \frac{3}{4} \sqrt{5 k k'} & \frac{k}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k}{4} & \frac{3}{4} \sqrt{5 k k'} \\ 0 & 0 & \frac{3}{4} \sqrt{5 k k'} & -\frac{3}{4} k' \end{bmatrix}$			

TABLEAU 17

Matrice de l'opérateur $L_x + 2 S_x$

	$S_{1/2}$	$T_{1/2}$	$\chi_{1/2}$	$\varphi'_{1/2}$	$\varphi_{1/2}$	$S_{-1/2}$	$T_{-1/2}$	$\chi_{-1/2}$	$\varphi'_{-1/2}$	$\varphi_{-1/2}$	$T_{1/2}$	$\chi_{1/2}$	$\chi_{-1/2}$	$T_{-1/2}$
$S_{1/2}$						$R' + \frac{1}{3}$	$\frac{3R'+4}{6\sqrt{2}}$	$\sqrt{\frac{5RR'}{8}}$			$-\frac{(3R'+4)}{2\sqrt{6}}$	$-\sqrt{\frac{15RR'}{8}}$		
$T_{1/2}$						$\frac{3R'+4}{6\sqrt{2}}$	$\frac{2}{3} - R'$		$\sqrt{\frac{5RR'}{8}}$		$\frac{2-3R'}{2\sqrt{3}}$	$\sqrt{\frac{5RR'}{12}}$	$-i\sqrt{\frac{5RR'}{6}}$	
$\chi_{1/2}$						$\sqrt{\frac{5RR'}{8}}$		$-\frac{(R+2)}{3}$	$\frac{(4-R)\sqrt{2}}{12}$	$\sqrt{\frac{2R}{3}}$	$\sqrt{\frac{5RR'}{12}}$	$-\frac{(R+2)\sqrt{3}}{18}$	$-i(R+2)\sqrt{\frac{2}{27}}$	$-i\sqrt{\frac{5RR'}{6}}$
$\varphi'_{1/2}$							$\sqrt{\frac{5RR'}{8}}$	$\frac{(4-R)\sqrt{2}}{12}$	$\frac{R-1}{3}$	$\sqrt{\frac{4R}{3}}$	$-\sqrt{\frac{5RR'}{24}}$	$\frac{R-4}{6\sqrt{6}}$	$\frac{i(R-4)}{3\sqrt{3}}$	$-i\sqrt{\frac{5RR'}{3}}$
$\varphi_{1/2}$								$\sqrt{\frac{2R}{3}}$	$\sqrt{\frac{4R}{3}}$	1		$-\sqrt{\frac{2R}{9}}$	$-i\frac{4}{3}\sqrt{R}$	
$S_{-1/2}$	$R' + \frac{1}{3}$	$\frac{3R'+4}{6\sqrt{2}}$	$\sqrt{\frac{5RR'}{8}}$										$-\sqrt{\frac{15RR'}{8}}$	$-\frac{(3R'+4)}{2\sqrt{6}}$
$T_{-1/2}$	$\frac{3R'+4}{6\sqrt{2}}$	$\frac{2}{3} - R'$	$\sqrt{\frac{5RR'}{8}}$									$-i\sqrt{\frac{5RR'}{6}}$	$\sqrt{\frac{5RR'}{12}}$	$\frac{2-3R'}{2\sqrt{3}}$
$\chi_{-1/2}$	$\sqrt{\frac{5RR'}{8}}$		$-\frac{(R+2)}{3}$	$\frac{(4-R)\sqrt{2}}{12}$	$\sqrt{\frac{2R}{3}}$						$-i\sqrt{\frac{5RR'}{6}}$	$-\frac{(R+2)\sqrt{3}}{18}$	$-i(R+2)\sqrt{\frac{2}{27}}$	$\sqrt{\frac{5RR'}{12}}$
$\varphi'_{-1/2}$		$\sqrt{\frac{5RR'}{8}}$	$\frac{(4-R)\sqrt{2}}{12}$	$\frac{R-1}{3}$	$\sqrt{\frac{4R}{3}}$						$-i\sqrt{\frac{5RR'}{3}}$	$\frac{i(R-4)}{3\sqrt{3}}$	$\frac{R-4}{6\sqrt{6}}$	$-\sqrt{\frac{5RR'}{24}}$
$\varphi_{-1/2}$			$\sqrt{\frac{2R}{3}}$	$\sqrt{\frac{4R}{3}}$	1							$-i\frac{4}{3}\sqrt{R}$	$-\sqrt{\frac{2R}{9}}$	
$T_{1/2}$	$-\frac{(3R'+4)}{2\sqrt{6}}$	$\frac{2-3R'}{2\sqrt{3}}$	$\sqrt{\frac{5RR'}{12}}$	$-\sqrt{\frac{5RR'}{24}}$				$i\sqrt{\frac{5RR'}{6}}$	$i\sqrt{\frac{5RR'}{3}}$					
$\chi_{1/2}$	$-\sqrt{\frac{15RR'}{8}}$	$\sqrt{\frac{5RR'}{12}}$	$-\frac{(R+2)}{6\sqrt{3}}$	$\frac{R-4}{6\sqrt{6}}$	$-\sqrt{\frac{2R}{9}}$		$i\sqrt{\frac{5RR'}{6}}$	$i(R+2)\sqrt{\frac{2}{27}}$	$\frac{i(4-R)}{3\sqrt{3}}$	$i\frac{4}{3}\sqrt{R}$				
$\chi_{-1/2}$		$i\sqrt{\frac{5RR'}{6}}$	$i(R+2)\sqrt{\frac{2}{27}}$	$\frac{i(4-R)}{3\sqrt{3}}$	$i\frac{4}{3}\sqrt{R}$	$-\sqrt{\frac{15RR'}{8}}$	$\sqrt{\frac{5RR'}{12}}$	$-\frac{(R+2)}{6\sqrt{3}}$	$\frac{R-4}{6\sqrt{6}}$	$-\sqrt{\frac{2R}{9}}$				
$T_{-1/2}$			$i\sqrt{\frac{5RR'}{6}}$	$i\sqrt{\frac{5RR'}{3}}$		$-\frac{(3R'+4)}{2\sqrt{6}}$	$\frac{2-3R'}{2\sqrt{3}}$	$\sqrt{\frac{5RR'}{12}}$	$-\sqrt{\frac{5RR'}{24}}$					

TABLEAU 18

Matrice de l'opérateur $L_z + 2 S_z$

	$S_{1/2}$	$\eta_{1/2}$	$\chi_{1/2}$	$\varphi'_{1/2}$	$\varphi_{1/2}$	$S_{-1/2}$	$\eta_{-1/2}$	$\chi_{-1/2}$	$\varphi'_{-1/2}$	$\varphi_{-1/2}$	$\eta_{3/2}$	$\chi_{3/2}$	$\chi_{-3/2}$	$\eta_{-3/2}$
$S_{1/2}$	$k - \frac{1}{3}$	$\frac{3k'+4}{3\sqrt{2}}$	$\sqrt{\frac{5kk'}{2}}$	0	0									
$\eta_{1/2}$	$\frac{3k'+4}{3\sqrt{2}}$	$\frac{1}{3} - \frac{k'}{2}$	$\sqrt{\frac{5kk'}{4}}$	$-\sqrt{\frac{5kk'}{2}}$	0									
$\chi_{1/2}$	$\sqrt{\frac{5kk'}{2}}$	$\sqrt{\frac{5kk'}{4}}$	$\frac{k+2}{6}$	$\frac{\sqrt{2}(k-4)}{6}$	$-\sqrt{\frac{8k}{3}}$									
$\varphi'_{1/2}$	0	$-\sqrt{\frac{5kk'}{2}}$	$\frac{\sqrt{2}(k-4)}{6}$	$\frac{k-1}{3}$	$\sqrt{\frac{4k}{3}}$									
$\varphi_{1/2}$	0	0	$-\sqrt{\frac{8k}{3}}$	$\sqrt{\frac{4k}{3}}$	1									
$S_{-1/2}$						$k' + \frac{1}{3}$	$-\frac{3k'-4}{3\sqrt{2}}$	$-\sqrt{\frac{5kk'}{2}}$	0	0				
$\eta_{-1/2}$						$-\frac{3k'-4}{3\sqrt{2}}$	$\frac{3k'-2}{6}$	$-\sqrt{\frac{5kk'}{4}}$	$\sqrt{\frac{5kk'}{2}}$	0				
$\chi_{-1/2}$						$\sqrt{\frac{5kk'}{2}}$	$-\sqrt{\frac{5kk'}{4}}$	$-\frac{k-2}{6}$	$\frac{\sqrt{2}(4-k)}{6}$	$\sqrt{\frac{8k}{3}}$				
$\varphi'_{-1/2}$						0	$\sqrt{\frac{5kk'}{2}}$	$\frac{\sqrt{2}(4-k)}{6}$	$\frac{1-k}{3}$	$-\sqrt{\frac{4k}{3}}$				
$\varphi_{-1/2}$						0	0	$\sqrt{\frac{8k}{3}}$	$-\sqrt{\frac{4k}{3}}$	-1				
$\eta_{3/2}$											$1 - \frac{3}{2}k'$	$\sqrt{\frac{5kk'}{36}}$	$i\sqrt{\frac{10kk'}{9}}$	0
$\chi_{3/2}$											$\sqrt{\frac{5kk'}{36}}$	$-\frac{7}{18}(k+2)$	$i\frac{\sqrt{8}(k+2)}{9}$	$i\sqrt{\frac{10kk'}{9}}$
$\chi_{-3/2}$											$-i\sqrt{\frac{10kk'}{9}}$	$-\frac{i\sqrt{8}(k+2)}{9}$	$\frac{7}{18}(k+2)$	$-\sqrt{\frac{5kk'}{36}}$
$\eta_{-3/2}$											0	$-i\sqrt{\frac{10kk'}{9}}$	$-\sqrt{\frac{5kk'}{36}}$	$\frac{3}{2}k' - 1$

$E_i^{(0)}$ est l'énergie de l'état i , exprimée en Kelvins

$$E_i^{(1)} = \langle i | \vec{u} \cdot (\vec{L} + 2 \vec{S}) | i \rangle$$

$$E_i^{(2)} = \sum_j \frac{|\langle i | \vec{u} \cdot (\vec{L} + 2 \vec{S}) | j \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (+)$$

$$E_j^{(0)} \neq E_i^{(0)}$$

\vec{u} étant le vecteur unitaire colinéaire au champ magnétique $\vec{u} = \vec{H} / |\vec{H}|$

Pour vérifier que la première partie du programme de calcul de la susceptibilité magnétique est correcte, nous disposons de deux règles de somme.

Les deux règles de somme que nous avons démontrées par la méthode exposée en annexe de notre article avec G.L. Goodman (voir Chapitre III) - et qui ne sont évidemment valables que dans le cas où $k = k' = 1$ - s'écrivent :

$$\sum_{i \in \Gamma_6} \sum_j |\langle i | \vec{L} + 2 \vec{S} | j \rangle|^2 = 154$$

$$\sum_{i \in (\Gamma_4 + \Gamma_5)} \sum_j |\langle i | \vec{L} + 2 \vec{S} | j \rangle|^2 = 56$$

Pour vérifier la seconde partie du programme où l'on calcule la susceptibilité magnétique proprement dite, nous calculons cette susceptibilité dans plusieurs cas limites :

a) A température très élevée, la susceptibilité rejoint asymptotiquement celle d'une configuration f^1 dégénérée valant :

$$\chi_{(T)} = \frac{N \beta^2}{kT} \cdot 5$$

On le vérifie en faisant le calcul pour $T = 10^7$ K.

(+) Pour chaque niveau d'énergie (dégénéré) E_i , les états i résultent de la résolution de l'équation séculaire qui diagonalise l'hamiltonien Zeeman traité comme une perturbation.

b) Si $\zeta = 1\,000$ et si les paramètres de champ cristallin sont quasi-nuls ($\neq 10^{-8}$), la susceptibilité pour $T \cong 1\text{ K}$ est celle d'un multiplet ${}^2F_{5/2}$:

$$T \cdot \chi_{(T)} = \frac{N\beta^2}{k} \cdot \frac{15}{7}$$

c) Si $\zeta = -1\,000$ et dans les mêmes conditions par ailleurs, la susceptibilité est celle d'un multiplet ${}^2F_{7/2}$:

$$T \cdot \chi_{(T)} = \frac{N\beta^2}{k} \cdot \frac{48}{7}$$

d) Si $A_2^0 \langle r^2 \rangle = 1\,000$ et si ζ et les autres paramètres de champ cristallin sont quasi-nuls, la susceptibilité à basse température est celle d'un niveau singulet orbital, et doublet de spin :

$$T \cdot \chi_{(T)} = \frac{N\beta^2}{k}$$

e) Si $A_4^0 \langle r^4 \rangle = 1\,000$, avec $\frac{A_4^3}{A_4^0} \neq 20\sqrt{2}$ (champ cristallin cubique du quatrième degré), les autres paramètres étant quasi-nuls, la susceptibilité vers $T = 1\text{ K}$ est celle d'un triplet orbital $\Gamma_4(O_h)$ à laquelle s'ajoute celle d'un spin $\frac{1}{2}$ isolé :

$$T \cdot \chi_{(T)} = \frac{N\beta^2}{k} \cdot \frac{5}{2}$$

On vérifie, en outre, que la susceptibilité parallèle et la susceptibilité perpendiculaire calculées sont pratiquement égales à toute température.

$$f) \text{ Si } A_6^0 \langle r^6 \rangle = 1\,000 \text{ avec } \frac{A_6^3}{A_6^0} = -\frac{35}{\sqrt{8}} \text{ et } \frac{A_6^6}{A_6^0} = -\frac{77}{8}$$

(champ cristallin cubique du sixième degré), les autres paramètres étant quasi-nuls, la susceptibilité vers $T = 1\text{ K}$ est celle d'un singulet orbital $\Gamma_2(O_h)$, nulle, à laquelle

s'ajoute celle d'un spin $\frac{1}{2}$ isolé :

$$T \cdot \chi_{(T)} = \frac{N\beta^2}{k}$$

g) Si $A_4^0 \langle r^4 \rangle = 1\,000$, les autres paramètres étant quasi-nuls, la susceptibilité vers 1 K est celle du doublet orbital $J_z = |2\rangle$ $J_z = |-2\rangle$, plus celle d'un spin $\frac{1}{2}$ seul. On a donc :

$$T \chi_{\parallel(T)} = \frac{N\beta^2}{k} \cdot 5 \quad T \chi_{\perp(T)} = \frac{N\beta^2}{k}$$

h) Si $A_4^3 \langle r^4 \rangle = 1\,000$, les autres paramètres étant quasi-nuls, la susceptibilité vers 1 K est celle d'un spin seul :

$$T \cdot \chi_{(T)} = \frac{N\beta^2}{k}$$

i) Si $A_6^0 \langle r^6 \rangle = 1\,000$, les autres paramètres étant quasi-nuls, la susceptibilité vers 1 K est celle d'un spin seul :

$$T \cdot \chi_{(T)} = \frac{N\beta^2}{k}$$

j) Si $A_6^3 \langle r^6 \rangle = 1\,000$, les autres paramètres étant quasi-nuls, la susceptibilité est celle du doublet orbital $E_u(D_{3d})$ plus celle d'un spin seul :

$$T \cdot \chi_{\parallel(T)} = \frac{N\beta^2}{k} \cdot \frac{5}{4} \quad T \cdot \chi_{\perp(T)} = \frac{N\beta^2}{k}$$

Pour tous ces tests, le calcul en double précision est indispensable. L'expérience a montré que sept tests sur dix étaient satisfaisants alors qu'il subsistait une erreur dans le programme : il est indispensable que les dix tests soient satisfaisants.

f) Le modèle de superposition de Newman

Avec le modèle théorique qui a été décrit ci-dessus, nous cherchons à rendre compte simultanément des transitions f - f du spectre d'absorption, des facteurs g parallèle et perpendiculaire et de la variation thermique de la susceptibilité de poudre. Supposons comme Newman / 50 / que le champ cristallin de l'hamiltonien \mathcal{H} peut s'analyser comme la somme algébrique des champs cristallins dus à chacun des coordinats C du métal M.

Si l'on prend la direction MC pour axe de quantification, le champ cristallin dû au coordinat C est axial et il lui correspond l'hamiltonien :

$$\mathcal{V}_{(C)} = \overline{A}_2(C, R) P_2^0 + \overline{A}_4(C, R) P_4^0 + \overline{A}_6(C, R) P_6^0$$

où les $\overline{A}_{2n}(C, R)$ ne dépendent que de la nature du coordinat C et de sa distance R à l'ion M.

Après changement d'axe, l'hamiltonien $\mathcal{V}(C)$ s'exprime comme une somme

$$\sum_{n,j} A_{2n}^j P_{2n}^j$$

où les A_{2n}^j ne dépendent que des trois paramètres $\overline{A}_2(C, R)$, $\overline{A}_4(C, R)$ et $\overline{A}_6(C, R)$. Si tous les coordinats sont de même nature et équidistants de M, l'hamiltonien de champ cristallin total ne dépend que de ces trois paramètres.

La structure cristallographique de UF_6Cs décrite plus haut, indique que cette situation s'applique à UF_6^- dans UF_6Cs .

Les trois paramètres intrinsèques de Newman $A_2(F, d_{\text{UF}})$, $A_4(F, d_{\text{UF}})$, $A_6(F, d_{\text{UF}})$ et l'angle θ caractérisant la déformation éventuelle de l'octaèdre suffisent à déterminer les six paramètres du champ cristallin de symétrie D_{3d} :

$$A_2^0 = 3 (3 \cos^2 \theta - 1) A_2 (F, d_{UF})$$

$$A_4^0 = \frac{3}{4} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) A_4 (F, d_{UF})$$

$$A_4^3 = -210 \sin^3 \theta \cos \theta \cdot A_4 (F, d_{UF})$$

$$A_6^0 = \frac{3}{8} (231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5) A_6 (F, d_{UF})$$

$$A_6^3 = -\frac{315}{4} \sin^3 \theta \cos \theta (11 \cos^2 \theta - 3) A_6 (F, d_{UF})$$

$$A_6^6 = -\frac{693}{16} \sin^6 \theta A_6 (F, d_{UF})$$

L'hamiltonien dépend alors des six paramètres k , k' , θ , \bar{A}_2 , \bar{A}_4 et \bar{A}_6 .

Des paramètres intrinsèques \bar{A}_4 et \bar{A}_6 on déduit les paramètres du champ cristallin de symétrie O_h que créerait un octaèdre non déformé :

$$V_{4c} = -\frac{56}{99} A_4 \langle r^4 \rangle \quad \text{et} \quad V_{6c} = +\frac{320}{1287} \bar{A}_6 \langle r^6 \rangle$$

Dans ce champ cristallin de symétrie O_h l'électron $5f^1$ évite au mieux les coordinats chargés négativement placés aux sommets de l'octaèdre régulier si sa fonction d'onde sous-tend la représentation irréductible Γ_{2u} du groupe O_h (fonction xyz). Aussi l'énergie du niveau associé doit-elle être inférieure à celle du niveau dont les fonctions d'onde sous-tendent la représentation Γ_{5u} . Pour que les paramètres du champ cristallin que nous déterminons conduisent à une différence d'énergie $E(\Gamma_{5u}) - E(\Gamma_{2u})$ positive dans le cas d'une coordinence 6 (et négative dans le cas d'une coordinence 8, pour laquelle au contraire l'orbitale f_{xyz} a ses "lobes" qui pointent dans la direction des coordinats), nous introduisons dans l'ajustement une pseudo-observation ⁽⁺⁾ $\text{Log} \left\{ \varepsilon [E(\Gamma_{5u}) - E(\Gamma_{2u})] \right\}$ où $\varepsilon = 1$ pour un octaèdre et $\varepsilon = -1$ pour un cube.

(+) Nous définissons le concept de pseudo-observation dans Theoret. Chim. Acta, 41, 17 (1976) ; voir Chapitre III.

g) Application à UF_6Cs (+)

Nous avons proposé plus haut une identification des transitions électroniques attendues à des raies du spectre observé par Reisfeld et Crosby.

Ces énergies de transition nous ont servi conjointement avec les facteurs g_{\parallel} et g_{\perp} et avec les valeurs de la susceptibilité magnétique de poudre / 51 / entre 1,49 K et 402 K à une série de calculs dont nous décrivons ci-dessous les traits saillants :

α) Toutes ces données expérimentales entrent de façon significative, c'est-à-dire avec des incertitudes physiquement raisonnables de 200 cm^{-1} pour les transitions électroniques, 0,01 pour les facteurs g_{\parallel} et g_{\perp} et 10^{-4} à $5 \cdot 10^{-4}$ u.e.m. c.g.s. pour la susceptibilité magnétique.

Même en introduisant la pseudo-observation $\text{Log} (E(\Gamma_5) - E(\Gamma_2))$ prise égale à 8 ± 2 , on ne parvient pas à rendre compte de façon satisfaisante de la variation thermique de la susceptibilité magnétique. La susceptibilité calculée est beaucoup trop faible dans presque tout le domaine de température couvert par les mesures.

(+) Ce travail était achevé lorsque nous avons eu connaissance de l'article de A.F. Leung (Can. J. Phys., 54, 1781 (1976)) sur le même sujet. Curieusement cet auteur traite le paramètre θ de distorsion de l'octaèdre comme un paramètre ajustable de l'hamiltonien électronique, alors qu'il ne tient pas compte des paramètres k et k' de réduction du moment angulaire orbital. Les énergies des transitions électroniques résultent d'une nouvelle attribution des bandes du spectre de Reisfeld et Crosby. Comme dans l'attribution originelle, le niveau électronique excité le plus élevé est apparemment situé vers $14\,400 \text{ cm}^{-1}$. Les niveaux calculés ne sont pas indexés par les représentations irréductibles du groupe D_{3d} .

Par contre, les transitions optiques calculées ont le bon ordre de grandeur : 5 176 , 6 024 , 7 857 , 11 383 , 12 606 et 13 949 cm^{-1} ; les facteurs g calculés coïncident pratiquement avec les valeurs expérimentales.

Les paramètres ajustés (cf. Tableau 19) sont à priori acceptables en ce qui concerne V_{4c} et V_{6c} (ou \overline{A}_4 et \overline{A}_6) ; par contre, une valeur de \overline{S} beaucoup plus faible que les valeurs théoriques calculées pour l'ion U^{5+} libre / 53 / (2 442 cm^{-1} et 2 051 cm^{-1}) dans deux modèles différents apparaît douteuse. Et surtout, alors qu'on s'attendait à ce que le caractère de covalence se manifeste de façon significative dans les paramètres k et k' , ces paramètres restent bloqués à 1.

β) Si l'on affecte de très grandes incertitudes aux transitions électroniques observées, l'accord entre susceptibilités magnétiques calculées et observées s'améliore peu, tandis que les valeurs calculées des transitions optiques n'ont plus le même ordre de grandeur que les transitions observées expérimentalement (46 000 cm^{-1} au lieu de 12 000 à 13 000 cm^{-1}).

γ) Si l'on renonce à l'hypothèse de Newman en traitant les six paramètres de champ cristallin comme indépendants, les valeurs obtenues pour les transitions électroniques restent incompatibles avec les spectres (on calcule des transitions à 100 535 et 104 022 cm^{-1} mais aucune entre 1 600 et 12 000 cm^{-1}).

δ) Si, en revenant au modèle de Newman, on introduit un paramètre d'échange reflétant l'interaction entre ions uranium (V) dans l'approximation du champ moléculaire, l'accord entre valeurs observées et calculées :

$$\chi_{(T)} = \frac{\chi_{(T)}^{\text{isolé}}}{1 + \lambda, \chi_{(T)}^{\text{isolé}}}$$

de la susceptibilité magnétique n'est toujours pas satisfaisant, tandis que les valeurs calculées des transitions électroniques restent beaucoup trop élevées.

C'est qu'en fait l'impureté d' UF_4 présente dans l'échantillon (8) de UF_6Cs doit être assez importante pour entraîner une erreur systématique bien plus grande que l'incertitude sur la mesure.

ξ) Nous affectons donc une incertitude relative énorme pour les valeurs de la susceptibilité magnétique, de sorte qu'elles n'interviennent pas en pratique dans l'ajustement. Par contre, les incertitudes affectées aux transitions électroniques que nous indexons (voir plus haut) sont significatives. Pour les 4 niveaux excités de symétrie Γ_6 (D_{3d}) nous prenons donc : $15\,900 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$, $13\,200 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$, $7\,399 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$, $4\,587 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$, en supposant, non sans arbitraire, que les transitions vers $13\,200 \text{ cm}^{-1}$ et $4\,587 \text{ cm}^{-1}$ correspondent à des niveaux Γ_6 . Une seule des deux transitions vers des niveaux $\Gamma_4 + \Gamma_5$ étant observée, nous prenons donc $14\,300 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$ pour celle de l'énergie la plus élevée et affectons à l'autre transition une incertitude énorme.

Les paramètres ajustés figurent dans la colonne A du Tableau 19, ainsi que les énergies des transitions et les facteurs g calculés.

Comme rien à priori ne permettait d'identifier la symétrie des niveaux à $13\,200 \text{ cm}^{-1}$ et $14\,300 \text{ cm}^{-1}$, nous avons fait un autre ajustement de paramètres, en permutant les attributions de symétrie de ces deux niveaux. Les résultats sont figurés dans la colonne B du Tableau 19.

La somme des carrés des écarts réduits :

$$\sum_n \left(\frac{y_{\text{observé}} - y_{\text{calculé}}}{\Delta y} \right)^2$$

étant environ vingt fois plus petite dans le premier calcul (A), l'hypothèse correspondante apparaît beaucoup plus plausible que l'autre. Dans la colonne (C) nous avons fait figurer, pour mémoire, les paramètres de l'hamiltonien déterminés par Hecht et al. / 55 / à partir des attributions de raies de Reisfeld et Crosby et du facteur g moyen.

TABLEAU 19

Paramètres de l'Hamiltonien avec champ cristallin de symétrie D_{3d}
et valeurs calculées des énergies et des facteurs g.

	(A)	UF ₆ C _s (B)	(C)	UF ₆ NO	UF ₈ C _s ₃	(F)	UF ₈ (NH ₄) ₃ (G)	(H)	UCI ₆ C _s (D)	(E)	UB ₆ N(C ₂ H ₅) ₄
k	1,00	1,00	0,77	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,80	1,00
k'	0,798	0,849	0,53	0,91	1,00	1,00	1,00	1,00	0,50	0,39	0,35
S	1 944,3	1 956	2 171	1 955	1 985	1 959	1 801	bloqué à 1 955	1 946	2 184	bloqué à 1 955
V _{4c}	692	681	631	657	- 238,4	- 403,6	- 559,5	- 940,6	416	430	386
V _{6c}	35,3	33,7	41,9	32,7	+ 121,3	+ 173,0	+ 173,0	29,2	48,6	51,0	41,9
A _{2< r² >}	+ 441	+ 424	0	+ 31,3	+ 219,7	- 869,7	+ 54,2	- 669,0	+ 93	- 224	+ 49,2
Energies Γ ₆	16 015 13 318 7 376 5 336 0	16 036 13 236 7 420 5 260 0	14 413 12 205 6 881 4 940 0	15 832 13 190 7 348 5 113 0	15 151 9 611 7 361 3 980 0	11 817 9 488 5 861 4 294 0	21 935 9 272 6 983 15,2 0	21 310 10 523 6 779 5 645 105	11 509 9 785 6 793 3 538 0	11 503 9 901 6 793 3 737 0	10 560 9 487 6 799 3 859 0
Energies Γ ₄ + Γ ₅	14 003 5 511	13 891 5 432	12 849 4 823	13 378 5 114	7 304 224	9 026 132	6 980 78,4	10 059 0	10 489 3 409	10 492 3 424	9 900 3 782
g	0,849	0,849	0,682	0,740	0,887	1,176	0,0821	0	1,426	1,14	1,39
g _⊥	0,639	0,639	0,731	0,740	0,954	1,113	1,286	0	1,417	1,29	1,39
θ		bloqué à 53°23'		bloqué à 54°23'	ajusté à 69°20'	ajusté à 69°39'	ajusté à 70°17'	ajusté à 70°35'	bloqué à 53°23'	ajusté à 53°28'	ajusté à 53°49'

Ces auteurs avaient utilisé la valeur de ζ pour l'ion U^{5+} libre de Lewis, Mann, Liberman et Cromer / 28 / qui coïncide presque avec la détermination expérimentale de Kaufman / 64 /.

Fortuitement sans doute, les valeurs de ζ que nous trouvons pour UF_6Cs sont beaucoup plus proches de la valeur fixe utilisée par Reisfeld et Crosby ; cette valeur, $1\,955\text{ cm}^{-1}$, qu'ils avaient déterminée par interpolation entre celles pour PaF_6^{--} et NpF_6 , correspondant à l'uranium (V), entouré de six fluors, est plus plausible que la valeur de l'ion libre.

D'autre part, les paramètres k et k' de nos calculs (colonnes A et B du Tableau 19) indiquent un effet de covalence limité alors que ceux de Hecht et al. (colonne C) impliqueraient une covalence partielle très importante de la liaison uranium-fluor, ce qui est peu vraisemblable quand l'atome central porte une charge électrique élevée.

Les paramètres du champ cristallin cubique restent du même ordre de grandeur que dans les calculs antérieurs / 55 /. Nous les avons calculés à l'aide du programme de Madame Faucher / 65 /, dans l'hypothèse des charges ponctuelles localisées sur les noyaux des atomes : +5 sur les uraniums, -1 sur les fluors et +1 sur les césiums, en tenant compte de tous les atomes à moins de 24 Å de l'ion U^{5+} central.

Nous trouvons :

$$\begin{aligned} A_2^o \langle r^2 \rangle &= +161,85 \text{ cm}^{-1} \\ V_{4c} &= +161,255 \text{ cm}^{-1} \\ V_{6c} &= +3,44079 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Ces paramètres représentent respectivement : 36,7 % , 23,3 % et 9,75 % des valeurs "expérimentales" de la colonne (A) du Tableau 19.

Par conséquent, la contribution électrostatique au paramètre de champ cristallin de degré n diminue lorsque le degré augmente. Cette variation peut s'interpréter de la façon suivante :

La fonction :

$$F_n(x) = \frac{\int_0^x r^n (f(r))^2 dr}{\int_0^\infty r^n (f(r))^2 dr}$$

normalisée à l'unité est une densité de probabilité. Soient q_n et t_n les déciles :

$$F_n(q_n) = \frac{1}{10} \quad F_n(t_n) = \frac{9}{10}$$

La majeure partie de $\langle r^n \rangle$ provient donc de l'intervalle (q_n, t_n) . Comme $q_2 < q_4 < q_6$ et $t_2 < t_4 < t_6$, on peut dire que $\langle r^2 \rangle$ dépend davantage du comportement de la fonction d'onde près du noyau (l'uranium), et $\langle r^6 \rangle$ loin du noyau. Or les orbitales hybrides antiliantes à caractère essentiellement métallique (7 s, 7 p, 6 d) sont surtout altérées, par rapport aux orbitales correspondantes de l'ion libre, loin du noyau d'uranium, au voisinage des coordinats fluor. L'orthogonalité des orbitales 5 f non liantes et de ces orbitales antiliantes impose que les orbitales 5 f soient également davantage altérées au voisinage des coordinats.

Par conséquent, on prévoit que $\langle r^n \rangle$ va d'autant plus changer entre l'ion libre, U^{5+} , et l'ion coordonné, UF_6^- , que n est grand. Ce raisonnement qualitatif ne permet pas de prévoir le sens du changement.

Ce sont les rapports calculés plus haut qui montrent que si l'on admet que le modèle des charges ponctuelles reste valide, les paramètres $\langle r^n \rangle$ augmentent d'autant plus par rapport au cas de l'ion libre que n est grand.

La diminution observée du rapport des paramètres de champ cristallin homologues calculé et observé avec le degré n dépend en fait non seulement du changement de $\langle r^n \rangle$ mais aussi de la distribution non ponctuelle des charges des coordonnés, et du faible mélange des orbitales f (coefficients k et k' inférieurs à 1).

Une diminution analogue s'observe pour UCl_6Cs_2 , qui est l'un des rares composés de l'uranium pour lesquels on dispose à la fois des paramètres de champ cristallin expérimentaux et des données cristallographiques nécessaires :

$$\frac{V_{4c \text{ calculé}}}{V_{4c \text{ observé}}} = 0,19 \qquad \frac{V_{6c \text{ calculé}}}{V_{6c \text{ observé}}} = 0,11$$

Ces rapports sont en outre assez voisins de ceux trouvés ci-dessus pour UF_6Cs .

Le calcul des paramètres de champ cristallin dans le modèle des charges ponctuelles ne tient pas seulement compte de l'environnement immédiat de l'ion, mais de tous les ions environnants. La symétrie ponctuelle du champ cristallin ainsi calculé est donc la symétrie réelle du site, S_6 , et non la symétrie D_{3d} des six fluors premiers voisins. Ce champ cristallin dépend de 9 paramètres au lieu de 6 :

$$A_2^o \quad A_4^o \quad A_4^{3,S} \quad A_4^{3,A} \quad A_6^o \quad A_6^{3,S} \quad A_6^{3,A} \quad A_6^{6,S} \quad A_6^{6,A}$$

(en prenant pour axe Oz l'axe C de la maille hexagonale (axe ternaire)). Moyennant une rotation appropriée des axes Ox et Oy autour de Oz , on peut toujours annuler l'un des six paramètres $A_{2p}^{3q,\sigma}$ ($q \neq 0$). Nous avons choisi d'annuler $A_6^{3,S}$.

Le champ cristallin calculé dépend donc des six paramètres :

$$A_2^o \quad A_4^o \quad A_4^{3,A} \quad A_6^{3,A} \quad A_6^{6,S}$$

qu'on rencontre - moyennant le choix d'axes indiqué sur la figure 8 - en symétrie D_{3d} , et de deux paramètres $A_4^{3,S}$ et $A_6^{6,A}$ qui expriment donc le caractère "non D_{3d} " de l'environnement de l'uranium, dû aux seconds, troisième, etc..., voisins.

La petitesse des paramètres calculés $A_4^{3,S}$ et $A_6^{6,A}$ vis-à-vis de $A_4^{3,A}$ et de $A_6^{6,S}$ respectivement :

$$\frac{A_4^{3,S}}{A_4^{3,A}} = - 0,00232 \quad \frac{A_6^{6,A}}{A_6^{6,S}} = + 0,0290$$

illustre le rôle largement prépondérant des six fluors premiers voisins pour déterminer le champ cristallin dans ce modèle.

L'hypothèse de Newman que nous avons faite dans le cas du champ cristallin dû aux six fluors premiers voisins avait pour conséquence que les rapports des paramètres de champ cristallin

$$\frac{A_n^{k,\sigma}}{A_n^{k',\sigma'}}$$

ne dépendent que de paramètres angulaires et sont, de ce fait, les mêmes que dans le modèle des charges ponctuelles.

Bien que le champ cristallin dû aux six fluors et aux ions plus éloignés de l'uranium dépende en principe de nombreux paramètres intrinsèque de Newman, et que les rapports $A_n^{k,\sigma} / A_n^{k',\sigma'}$ ne dépendent plus seulement cette fois de paramètres angulaires, nous sommes enclins à supposer qu'ils ont le même ordre de grandeur que les rapports déterminés dans le modèle des charges ponctuelles.

L'approximation d'une symétrie D_{3d} serait donc très bonne pour le champ cristallin réel, ce qui justifie a posteriori que nous n'ayons pas introduit les deux termes supplémentaires du champ cristallin de symétrie S_6 dans l'hamiltonien électronique.

Les valeurs expérimentales de la susceptibilité magnétique de UF_6Cs , en définitive, ne nous ont pas servi dans la détermination finale des paramètres. Mais nous calculons une susceptibilité qui est proche de la susceptibilité expérimentale à basse température. Lorsque la température s'élève, l'écart relatif s'accroît, et à partir

TABLEAU 20

Valeurs observées⁽⁺⁾ et calculées de la susceptibilité paramagnétique molaire de UF_6Cs
(Paramètres de la colonne A du Tableau 19)

T	χ molaire observé 10^6	χ molaire calculé 10^6	T	χ molaire observé 10^6	χ molaire calculé 10^6
1,49	35 990	32 460	60	1 905	1 004
1,94	28 970	24 978	70	1 755	890
2,45	22 970	19 821	80	1 585	804
3,09	18 730	15 758	90	1 460	737
3,58	16 410	13 629	100	1 325	684
4,22	14 070	11 593	110	1 295	640
5,00	11 980	9 816	120	1 230	604
6	10 430	8 214	140	1 110	547
7	8 895	7 069	160	1 020	504
8	7 915	6 211	180	959	470
9	7 300	5 544	200	896	444
10	6 655	5 010	220	843	422
12	5 985	4 209	240	804	404
14	5 215	3 636	260	763	388
16	4 755	3 207	286	749	371
20	3 990	2 606	297	738	365
24	3 530	2 206	323	693	352
28	3 195	1 920	343	678	343
32	2 950	1 705	370	671	333
36	2 705	1 538	402	663	323
40	2 500	1 405			
50	2 150	1 165			

(+) Réf. 51.

de 60 K environ et jusqu'à la plus haute température où la susceptibilité ait été mesurée, 402 K, la susceptibilité observée est à peu près le double de la susceptibilité expérimentale. Ceci suggère bien la présence d'une impureté d'uranium (IV) dont le paramagnétisme augmenterait lentement lorsque la température diminue.

Signalons enfin que le sens de l'anisotropie du facteur g dépend de $\zeta, k, k', V_{4c}, V_{6c}$ et non pas seulement du sens de la déformation de l'octaèdre : avec le même angle de déformation de $53^\circ 23'$, et les paramètres d'hamiltonien de Hecht et al. / 55 /, on trouve une anisotropie de g dans le sens contraire à celui de l'expérience (Tableau 19, colonne C).

7 Conclusion sur UF_6Cs

La réinterprétation qualitative du spectre d'absorption de UF_6^- par Ryan ayant montré une décomposition très accentuée du niveau $\Gamma_8' (O_h)$, nous avons développé le modèle d'un champ de coordinats ayant la symétrie ponctuelle D_{3d} des six fluors voisins de l'uranium, en y incorporant la réduction du moment angulaire orbital dans l'approximation de Eisenstein et Pryce. A l'aide de ce modèle, et en faisant l'hypothèse de superposition des champs des différents coordinats proposée par Newman, nous interprétons de façon cohérente et quantitative le spectre d'absorption électronique et le spectre de résonance paramagnétique électronique de UF_6Cs .

Le bon accord entre les résultats observés et calculés (Tableaux 11 et 19) indique que les hypothèses simplificatrices relatives au modèle de champ cristallin sont valides :

- le champ cristallin des seconds, troisièmes, ... voisins, de symétrie ponctuelle S_6 , peut être négligé devant celui des six premiers voisins, comme le suggérait notre calcul de charges ponctuelles ;
- le champ des six fluors voisins peut s'analyser comme la somme algébrique des champs créés par chaque fluor pris individuellement.

Nous confirmons les valeurs des paramètres de champ cristallin cubique et de couplage spin-orbite déjà approximativement connues. Le modèle utilisé aboutit à la détermination de paramètres de covalence de liaison uranium-fluor k et k' respectivement égaux à 1 et à 0,8.

Ces paramètres montrent que les orbitales non liantes de l'électron non apparié conservent essentiellement le caractère $5f$, ce qui justifie à posteriori l'approximation de Eisenstein et Pryce. En outre, ils indiquent une covalence σ appréciable et une covalence π négligeable.

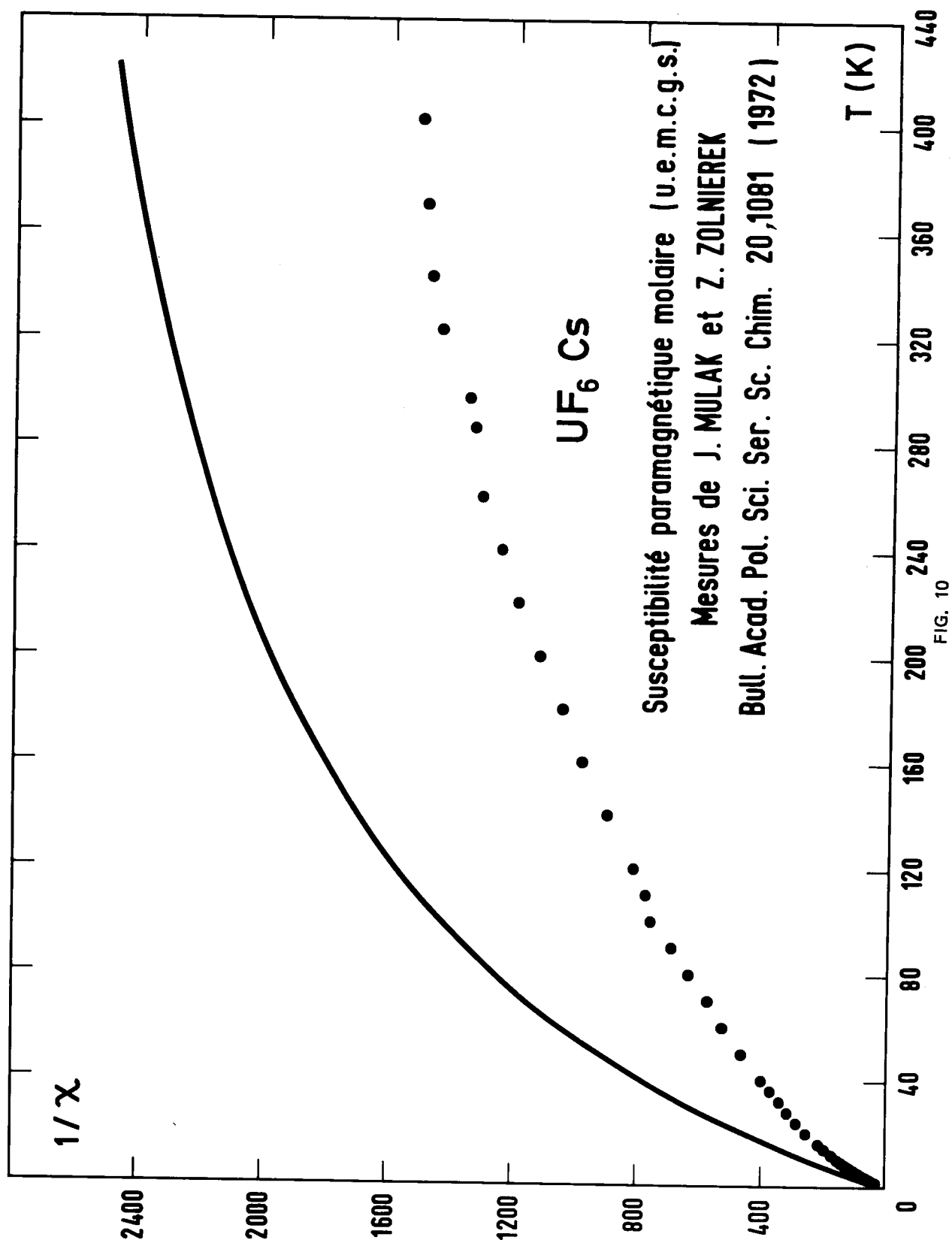
L'effet néphélauxétique / 66 / ou de gonflement du nuage électronique, se manifeste d'abord pour les ions f^n ($2 \leq n \leq 12$) par une diminution des paramètres de répulsion interélectronique. Le même effet s'observe ici sous la forme d'une diminution de la constante de couplage spin-orbite, dans le rapport

$$\beta = \frac{1\,944,3}{2\,173,9} = 0,894$$

Enfin, nous obtenons la première valeur du champ cristallin du second degré qui se trouve assez précisément déterminée.

La susceptibilité paramagnétique que l'on calcule dans le cadre du même modèle à l'aide de cet ensemble de paramètres et la susceptibilité mesurée sur poudre diffèrent relativement à basse température et sensiblement plus à haute température. Cette différence est due à la contribution appréciable d'une impureté d'uranium (IV) et la susceptibilité calculée représente donc très probablement la véritable variation thermique de la susceptibilité paramagnétique de UF_6Cs (figure 10).

Les calculs de structure électronique de l'ions UF_6^- par la méthode SCF-X α -SW / 67 / offrent un point de comparaison intéressant avec la structure électronique déduite de l'expérience. Néanmoins, les calculs de Boring et al. / 67 / n'étaient pas véritablement relativistes, et concernaient un octaèdre UF_6^- parfaitement régulier et non pas allongé comme dans UF_6Cs . Edelstein et Karraker / 68 /



avaient fait remarquer par ailleurs que les niveaux d'énergie de la configuration $5f^1$ sont très sensibles aux variations des paramètres de covalence.

C'est dire que de nouveaux calculs plus sophistiqués sont nécessaires pour que l'on puisse vraiment confronter les résultats que nous présentons ci-dessus avec des calculs du type SCF-X α -SW.

h) Application à UF_6NO

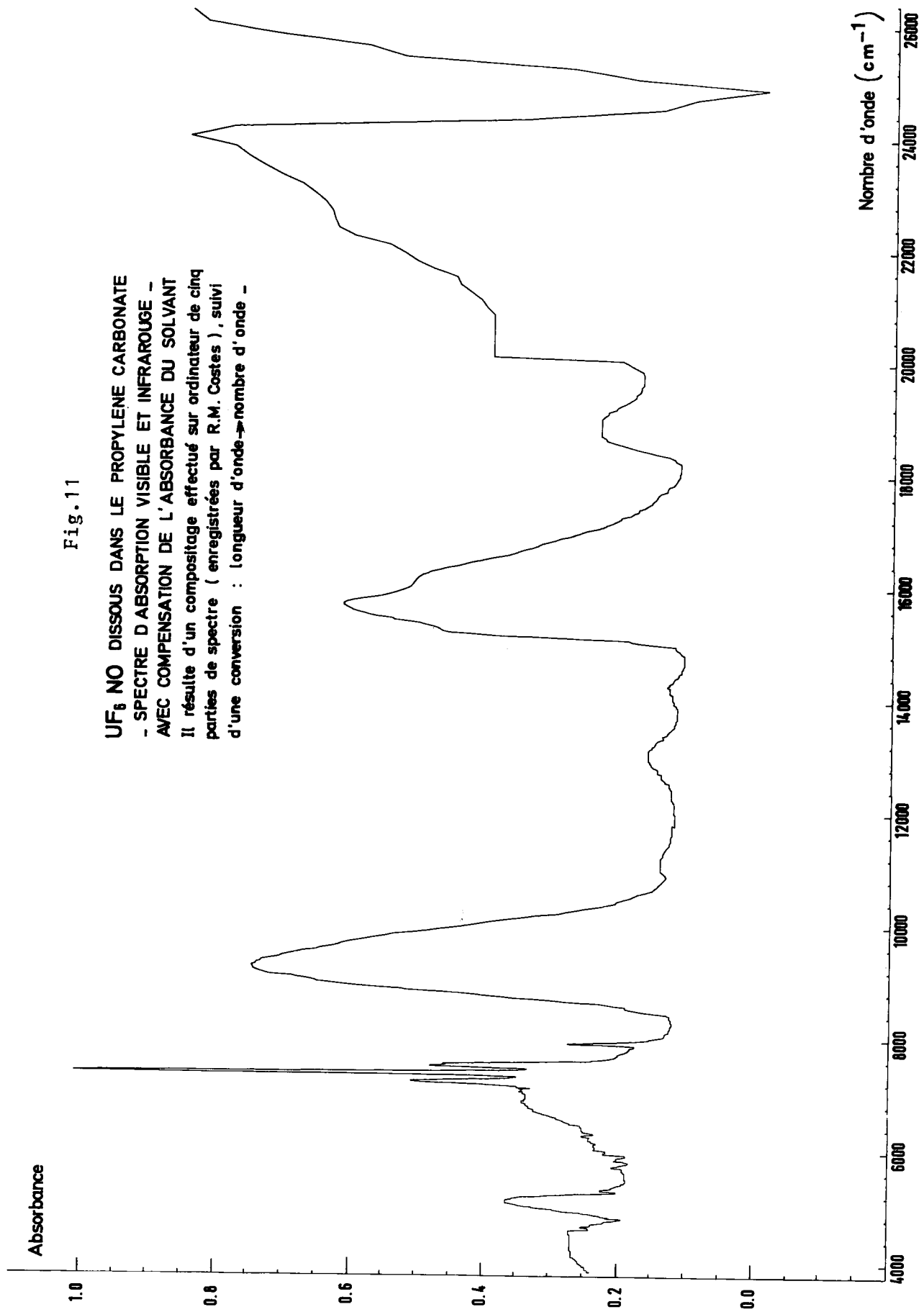
Le spectre électronique de UF_6NO a été observé à température ambiante par Madame Costes. Le solide, la solution dans le fluorure d'hydrogène anhydre et la solution dans le propylène carbonate, présentent la même structure vibronique associée à la transition électronique $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$. Le spectre entier n'est bien observable que pour la solution dans le propylène carbonate (figure 11). Madame Costes / 63 / a interprété ce spectre en supposant qu'à la transition électronique $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$ sont associées les raies Stokes et anti-stokes dues au couplage vibronique avec le mode de vibration ungerade ν_4 , ainsi que la raie Stokes due au couplage avec ν_3 .

L'écart considérable, plus de $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ malgré la faible valeur de l'angle de déformation de UF_6^- (21 minutes d'arc), entre les composantes de la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8'$ ne pouvant être attribué à un couplage vibronique avec une fréquence vibrationnelle fondamentale, résulte, comme pour UF_6Cs , de la décomposition du niveau Γ_8 dans le champ cristallin de symétrie D_{3d} .

Madame Costes / 63 /, enfin, observe une raie vers $16\ 100\text{ cm}^{-1}$. Le couplage avec le mode ν_1 gerade n'est pas susceptible, à lui seul, de rendre permise la transition dipolaire électrique normalement interdite. Mais la combinaison $\nu_1 - \nu_6$ de ν_1 avec le mode ν_6 ungerade, ou une autre combinaison d'un mode gerade et d'un mode ungerade pourrait expliquer la raie observée. On peut donc admettre comme vraisemblable que la transition électronique pure $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ a une énergie de $300\text{ à }700\text{ cm}^{-1}$ plus basse que la transition vibronique observée. Finalement nous arrivons au schéma de niveaux d'énergie représenté sur le Tableau 11.

Fig.11

UF₆ NO DISSOUS DANS LE PROPYLENE CARBONATE
- SPECTRE D'ABSORPTION VISIBLE ET INFRAROUGE -
AVEC COMPENSATION DE L'ABSORBANCE DU SOLVANT
Il résulte d'un compositage effectué sur ordinateur de cinq
parties de spectre (enregistrées par R.M. Costes), suivi
d'une conversion : longueur d'onde → nombre d'onde -



Les résultats de l'ajustement, dans le cadre du même modèle que pour UF_6Cs apparaissent sur le Tableau 19. Alors que k reste égal à 1, k' est plus proche de l'unité que pour UF_6Cs ; et d'autre part, les paramètres de champ cristallin cubique sont légèrement plus petits, mais il n'est pas sûr que la différence soit significative. Le paramètre $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ est fort mal déterminé, car l'anisotropie réelle du tenseur g , masquée par la réorientation des cations NO^+ , est inconnue.

Pour mémoire, nous faisons figurer sur le Tableau 11 les transitions électroniques observées pour UF_6NO_2 . Comme l'angle de la déformation de l'octaèdre, UF_6^- , l'énergie de la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ et le facteur g moyen ne sont pas connus, il ne nous a pas paru possible d'en tirer des paramètres de l'hamiltonien électronique. On peut seulement émettre l'hypothèse qu'ils sont assez voisins de ceux de UF_6NO .

i) Application à UF_8Cs_3 et $\text{UF}_8(\text{NH}_4)_3$

La comparaison de UF_8Cs_3 avec UF_6Cs doit en principe permettre d'isoler des autres facteurs influençant la liaison chimique et son degré de covalence (nature de l'ion central et des coordinats) l'effet de la coordinence.

Dans les deux composés, en effet, l'uranium (V) de configuration f^1 est coordonné à des fluors et le cation est le même.

Mais la structure cristallographique de UF_8Cs_3 n'est pas connue. On a postulé un polyèdre de coordination cubique. Pour interpréter la variation thermique de la susceptibilité magnétique de UF_8Cs_3 , Dianoux / 21 / a repris cette hypothèse et montré que cette variation ne pouvait pas s'expliquer si la symétrie ponctuelle du site occupé par l'uranium est rigoureusement cubique. Il a donc supposé successivement que le cube est déformé suivant un axe de symétrie d'ordre 4 (groupe ponctuel D_{4h}) ou suivant un axe de symétrie d'ordre 3 (groupe ponctuel D_{3d}).

Dans chaque cas, il a calculé la susceptibilité magnétique en traitant les termes de champ cristallin non cubique comme une perturbation de l'hamiltonien du cas cubique (donné dans le Tableau 7). Il a fixé à priori $E(\Gamma_2) - E(\Gamma_5) = 3\,000\text{ cm}^{-1}$ et ajusté les paramètres $E(\Gamma_5) - E(\Gamma_4)$ et $E(\Gamma_6T) - E(\Gamma_4T + \Gamma_5T) = 2\,a$ pour rendre compte au mieux de la susceptibilité magnétique observée.

L'accord étant apparu nettement meilleur à Dianoux dans l'hypothèse d'une symétrie D_{3d} , nous avons repris cette hypothèse.

Les huit fluors coordonnés à l'uranium se répartissent alors en deux groupes. Deux fluors "axiaux" sont situés sur l'axe de symétrie S_6 , à la distance R_A de l'uranium ; les six fluors restants, "équatoriaux", à la distance R_E de l'uranium constituent un octaèdre qui est caractérisé par l'angle θ entre l'axe de symétrie S_6 et les liaisons uranium-fluor. Alors que pour un octaèdre régulier $\theta = \text{Arc cos}(\frac{1}{\sqrt{3}}) = 54^\circ 44'$, l'angle θ prend la valeur $\text{Arc cos}(\frac{1}{3}) = 70^\circ 32'$ pour les six fluors "équatoriaux" d'un cube.

Les paramètres $\frac{R_A}{R_E}$ et θ définissent la déformation du cube la plus générale conservant la symétrie D_{3d} .

Comme tous les fluors ne sont plus équivalents, il faut en principe introduire, dans le cadre du modèle de Newman (voir paragraphe f) autant de triplets de paramètres intrinsèques qu'il y a de types d'atomes inéquivalents.

Les six paramètres du champ cristallin de symétrie D_{3d} ont alors pour expression :

$$A_2^0 = 3(3 \cos^2 \theta - 1) A_2(E, R_e) + 2 A_2(F, R_a)$$

$$A_4^0 = \frac{3}{4} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) A_4(F, R_e) + 2 A_4(F, R_a)$$

$$A_4^3 = -210 \sin^3 \theta \cos \theta A_4(F, R_e)$$

$$A_6^0 = \frac{3}{8} (231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - S) A_6(F, R_e) + 2 A_6(F, R_a)$$

$$A_6^3 = - \frac{315}{4} \sin^3 \theta \cos \theta (11 \cos^2 \theta - 3) A_6(F, R_e)$$

$$A_6^6 = - \frac{693}{16} \sin^6 \theta A_6(F, R_e)$$

On ne connaît pas à priori la loi de variation des paramètres intrinsèques $A_n(F, R)$ avec la distance R , en sorte que les six paramètres de champ cristallin dépendent en principe de sept paramètres ajustables.

En l'absence de toute donnée expérimentale sur les distances R_A et R_E , nous les avons supposées égales, en supposant que la déformation du cube ne concerne que les six fluors "équatoriaux". Moyennant cette hypothèse, le champ cristallin ne dépend plus que des quatre paramètres $A_2(F, R)$, $A_4(F, R)$, $A_6(F, R)$ et θ .

L'ajustement de ces quatre paramètres, ainsi que k , k' et \sum pour reproduire au mieux les valeurs de la susceptibilité magnétique mesurées par Dianoux / 21 / conduit aux valeurs figurant sur le Tableau 19.

Les deux paramètres k et k' sont cette fois égaux à 1⁽⁺⁾ : tout se passe comme si les orbitales 5f non liantes étaient insensibles, malgré la condition d'orthogonalité, au mélange des orbitales 6d, 7s et 7p de l'uranium avec les orbitales des fluors, il se peut aussi que le caractère ionique de la liaison dans UF_8Cs_3 soit beaucoup plus fort que dans UF_6Cs .

(+) Les orbitales 5f susceptibles de se mélanger ne sont pas les mêmes en coordinence cubique qu'en coordinence octaédrique, de sorte que les coefficients de réduction du moment angulaire orbital interviennent différemment dans les matrices des opérateurs $\vec{L} \cdot \vec{S}$, $L_X + 2S_X$ et $L_Z + 2S_Z$ (Tableaux 16, 17 et 18). Les résultats que nous obtenons en conservant les mêmes matrices qu'en coordinence 6 sont cependant acceptables puisqu'ils correspondent au cas limite sans réduction du moment angulaire orbital ; le même modèle sans covalence partielle est valide pour les deux coordinences.

La valeur ajustée $\zeta_{5f} = 1\,952,0\text{ cm}^{-1}$ est très proche des valeurs obtenues pour UF_6Cs (colonnes A et B) : nous pouvons donc considérer ce résultat comme très sûr dans le cadre du modèle choisi, alors que la susceptibilité magnétique dépend peu a priori de la valeur de la constante de couplage spin-orbite.

Les paramètres du champ cristallin cubique correspondant à une coordinence cubique parfaite avec les mêmes paramètres intrinsèques que ceux du champ cristallin réel sont respectivement négatif et positif comme on le prévoit par un calcul de charges ponctuelles.

Cette condition sur les signes n'était pas respectée par les paramètres V_{4c} et V_{6c} que l'on déduit des paramètres de Dianoux $V = E(\Gamma_5) - E(\Gamma_2)$ et $V' = E(\Gamma_4) - E(\Gamma_5)$ qui, pour UF_8Cs_3 , prenaient les valeurs $-3\,000\text{ cm}^{-1}$ et $-2\,800\text{ cm}^{-1}$ respectivement.

Le rapport $\frac{V_{6c}}{V_{4c}}$ est beaucoup plus voisin de 1 que dans le cas des complexes UF_6^- , UCl_6^- ou UBr_6^- (voir Tableau 19). Cette différence est surtout un reflet du changement de coordinence de l'uranium. Il est plus instructif de comparer les paramètres intrinsèques A_2 , A_4 et $A_6^{(+)}$ sur le tableau ci-dessous :

(+) Pour un octaèdre :

$$V_{4c} = + \frac{28}{33} \bar{A}_4 \quad \text{et} \quad V_{6c} = + \frac{20}{143} \bar{A}_6$$

pour un cube :

$$V_{4c} = - \frac{224}{297} \bar{A}_4 \quad \text{et} \quad V_{6c} = + \frac{1\,280}{3\,861} \bar{A}_6$$

	\bar{A}_2	\bar{A}_4	\bar{A}_6
UF ₆ Cs (A)	2 184,3	815,6	252,2
UF ₆ Cs (B)	2 099,5	802,9	241,0
UF ₈ Cs ₃	1 822,4	316,1	365,9
UF ₈ (NH ₄) ₃ (F)	- 9 760	535	- 66,2
UF ₈ (NH ₄) ₃ (G)	2 208,6	741,8	521,8
UF ₈ (NH ₄) ₃ (H)	136 615	1 247,1	88,0

Nous avons fait figurer sur ce tableau, comme sur le Tableau 19, les paramètres relatifs à UF₈(NH₄)₃. Un calcul dans les mêmes conditions que pour UF₈Cs₃ (en (F) du tableau ci-dessus et du Tableau 19) donne V_{6c} négatif, donc \bar{A}_6 négatif, ainsi que \bar{A}_2 négatif, ce qui est peu vraisemblable pour un coordonné très franchement électronégatif comme F⁻, que sa charge soit localisée ou non.

Aussi avons-nous fait un autre ajustement dans lequel les paramètres intrinsèques ne peuvent prendre que des valeurs positives (résultats en (G) du tableau ci-dessus et du Tableau 19). La constante de couplage spin-orbite ajustée est alors anormalement petite : 1 801 cm⁻¹. Si, en outre, on fixe la valeur de ζ à 1 955 cm⁻¹, l'ordre de grandeur de \bar{A}_2 après un nouvel ajustement devient inacceptable (en (H) du tableau ci-dessus et du Tableau 19).

Les ajustements (F), (G) et (H) conduisent donc chacun à un résultat peu satisfaisant, puisqu'à chaque fois un des paramètres prend une valeur que l'on tient

a priori pour douteuse ou invraisemblable, alors que l'accord entre les valeurs calculées (lors de l'ajustement F) et observées de la susceptibilité magnétique de $\text{UF}_8(\text{NH}_4)_3$ est excellent (Tableau 22), et soulignons-le, bien meilleur que pour UF_8Cs_3 .

Les mesures de susceptibilité magnétique sur poudre de $\text{UF}_8(\text{NH}_4)_3$ ne permettent donc pas de déduire le champ cristallin de façon univoque dans ce composé : les paramètres des colonnes F, G, H, du Tableau 19 diffèrent notablement.

Il en est de même pour les niveaux d'énergie et les facteurs g calculés. Dans le cas (H), le niveau fondamental aurait la symétrie $\Gamma_4 + \Gamma_5$ au lieu de la symétrie Γ_6 . Sauf dans le cas (H), l'angle θ est plus petit que $\text{Arc cos}(\frac{1}{3}) = 70^\circ 32'$, et correspond donc à un allongement, le long d'un axe (111) du cube, de l'octaèdre des six fluors "équatoriaux".

La difficulté rencontrée avec $\text{UF}_8(\text{NH}_4)_3$ pourrait être due au second type de déformation du cube, par déplacement sur l'axe (111) des deux fluors "axiaux". La détermination précise par radiocristallographie ou diffraction des neutrons du polyèdre de coordination de l'uranium dans ce complexe (éventuellement deutéré) permettrait d'introduire ce second type de déformation dans notre modèle, et fournirait l'angle θ .

Compte tenu de la précision et du nombre des mesures, et en raison de l'éloignement notable entre les uraniums dans UF_8Na_3 ($6,7 \text{ \AA}$ d'après Brown, Easey et Rickard / 19 /) et par conséquent, dans UF_8Cs_3 et surtout dans $\text{UF}_8(\text{NH}_4)_3$, nous avons négligé l'interaction d'échange entre uraniums dans ces deux complexes.

Dianoux avait déjà observé que la susceptibilité magnétique de UF_8Cs_3 est moins bien reproduite par le calcul que celle de $\text{UF}_8(\text{NH}_4)_3$, dans le cadre du modèle qu'il avait utilisé (perturbation d'un quadruplet Γ_8 fondamental par le champ cristallin de symétrie D_{3d}).

TABLEAU 21

Valeurs observées et calculées de la susceptibilité paramagnétique molaire de UF_8C_3

T (Kelvins)	χ molaire observé (10^6 - u.e.m.c.g.s.)	χ molaire calculé (10^6 - u.e.m.c.g.s.)
8,0	12 550	13 598
10,5	10 500	10 968
13,0	9 270	9 396
17,0	8 040	7 891
20,5	7 060	7 063
25,5	6 410	6 242
31,0	5 630	5 587
37,0	5 040	5 036
44,0	4 550	4 529
59,0	3 770	3 744
66,0	3 500	3 472
72,5	3 300	3 256
77,5	3 193	3 110
185,0	2 250	1 699
291,5	1 880	1 239

TABLEAU 22

Valeurs observées et calculées de la susceptibilité paramagnétique molaire de $\text{UF}_6(\text{NH}_4)_3$

T (Kelvins)	χ molaire observé (10^6 - u.e.m.c.g.s.)	χ molaire calculé (10^6 - u.e.m.c.g.s.)
8,4	16 050	16 532
10,7	13 750	13 614
13,0	12 050	11 751
17,5	9 700	9 551
23,0	8 230	8 017
27,5	7 120	7 179
34,0	6 240	6 295
40,5	5 520	5 636
47,5	4 990	5 084
58,5	4 420	4 427
68,0	4 000	3 999
77,5	3 530	3 657
139,5	2 460	2 443
292,0	1 596	1 443

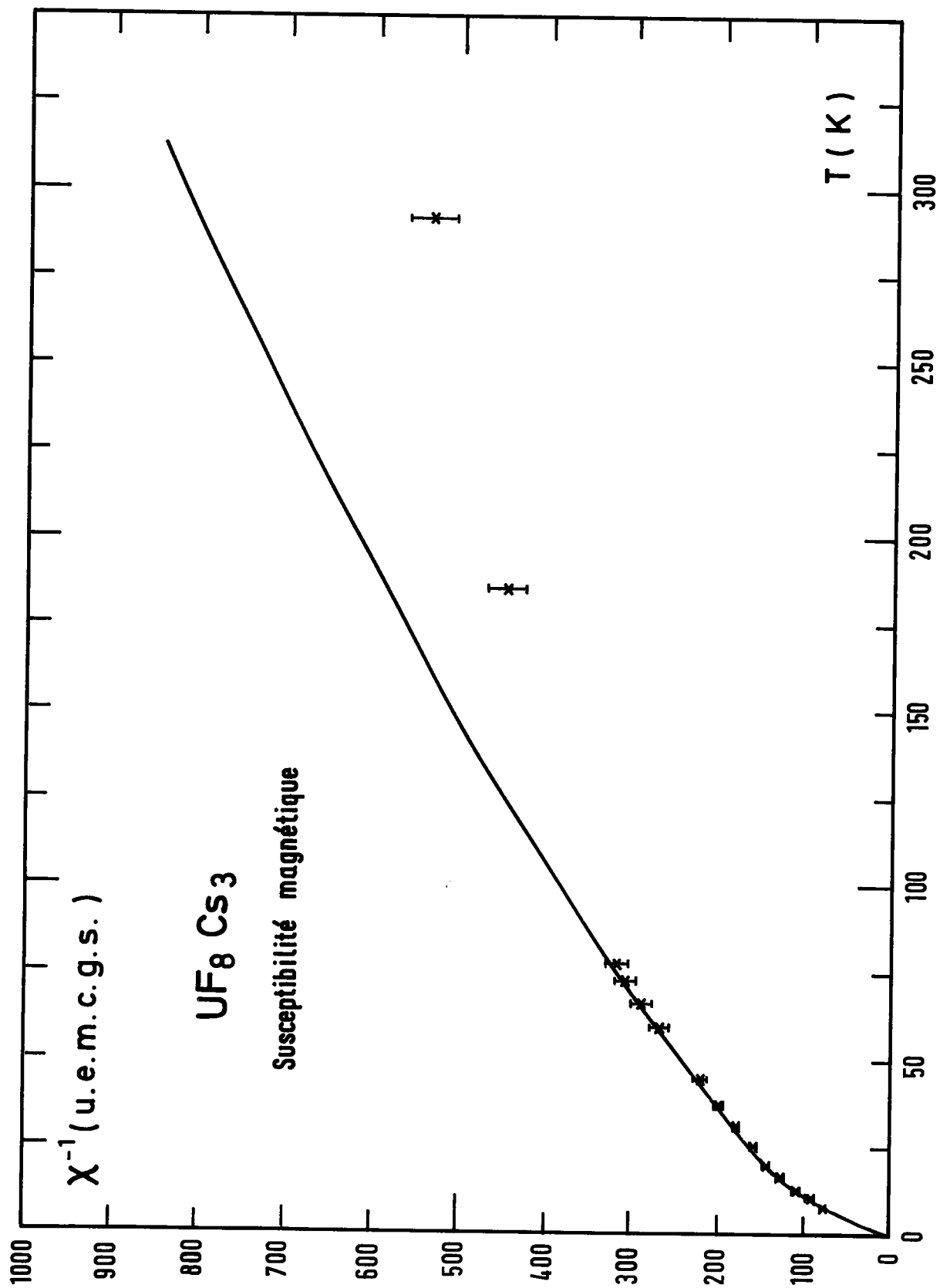


FIG. 12

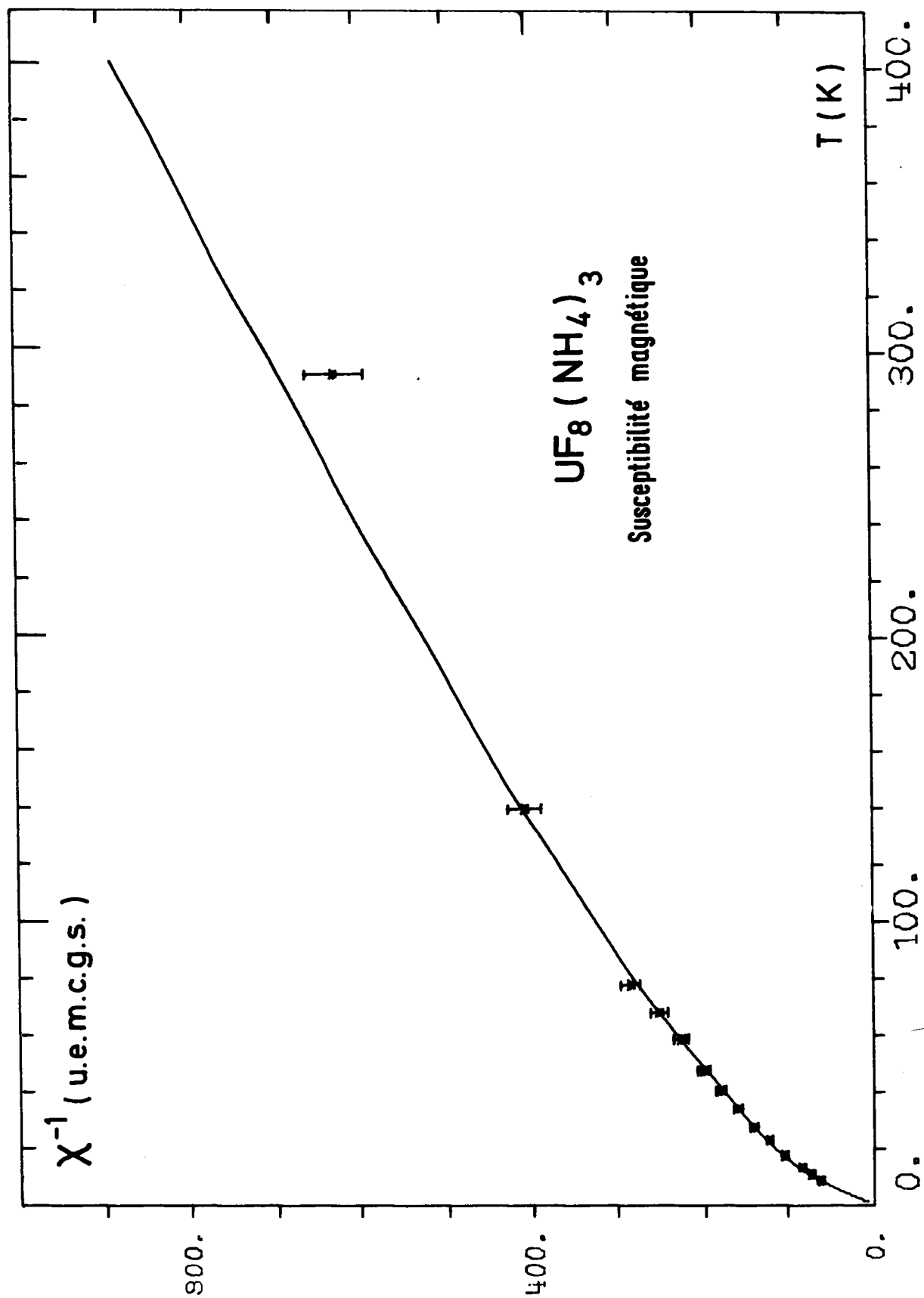


FIG. 13

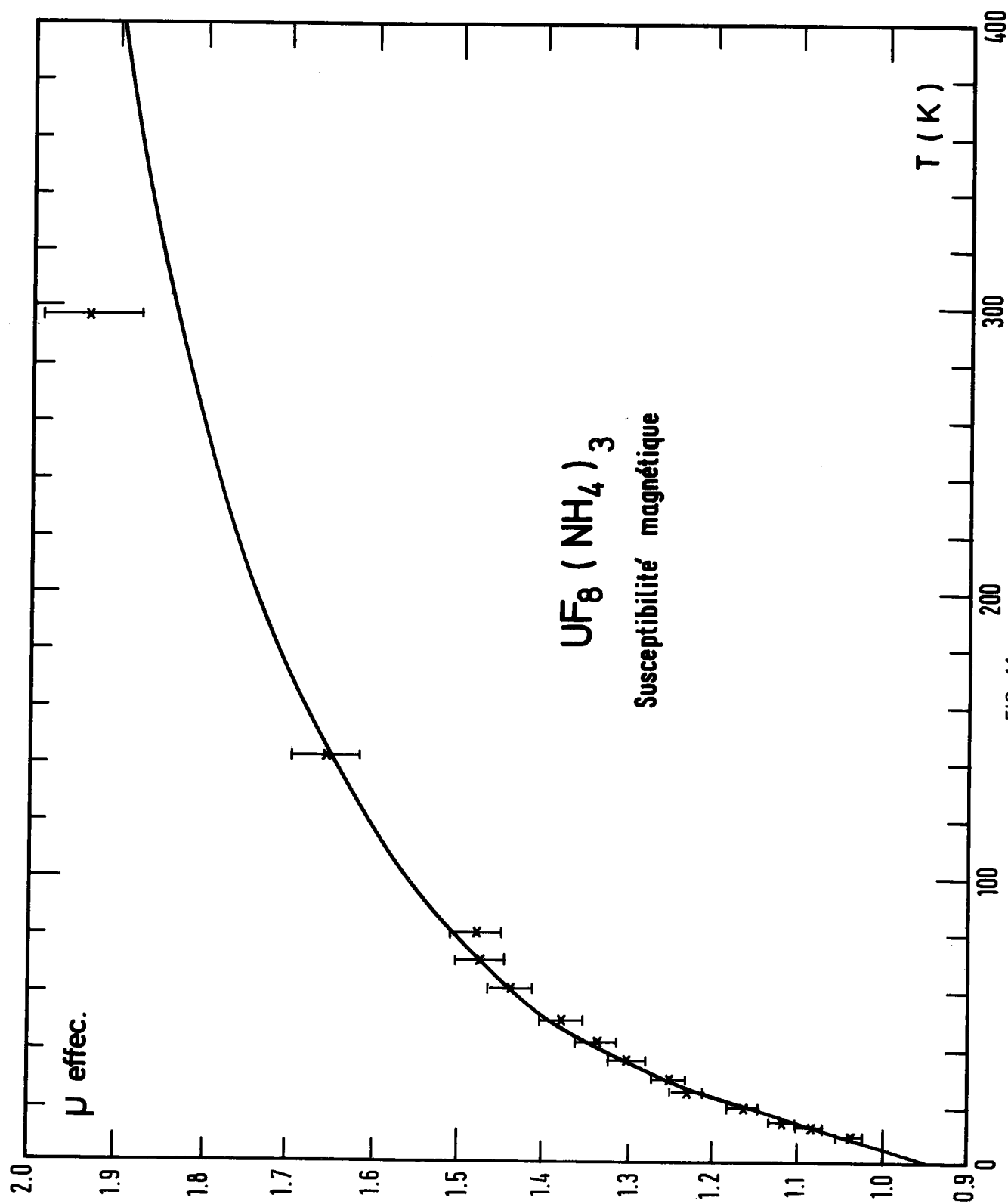


FIG. 14

Aussi avait-il introduit un terme d'échange ajustable dans l'expression de la susceptibilité magnétique, qui s'avéra sensiblement plus petit dans le cas de $\text{UF}_8(\text{NH}_4)_3$ que dans le cas des trois autres complexes du type UF_8M_3 qu'il étudia, dont UF_8Cs_3 .

Comme la structure réelle de l'anion UF_8^{---} est inconnue, aussi bien dans UF_8Cs_3 que dans $\text{UF}_8(\text{NH}_4)_3$, il est actuellement impossible d'attribuer le moins bon accord entre valeurs calculées et expérimentales pour UF_8Cs_3 soit à une interaction d'échange entre uraniums, soit à l'insuffisance de l'approximation faite en prenant :

$$\overline{A_{2n}} \text{ (équatorial)} = \overline{A_{2n}} \text{ (axial)}$$

les deux effets existent peut être simultanément.

La comparaison des colonnes (F), (G), (H) du Tableau 19 montre que l'énergie calculée pour le premier niveau excité dépend beaucoup des hypothèses (voir plus haut) de chaque ajustement. Notre modèle étant différent de celui de Dianoux, il n'est pas étonnant que les valeurs que nous prédisons pour l'énergie du premier niveau excité diffèrent sensiblement des siennes : 292 cm^{-1} dans le cas de UF_8Cs_3 et 222 cm^{-1} dans le cas de $\text{UF}_8(\text{NH}_4)_3$ (cf. Tableau 19).

Des expériences de diffusion paramagnétique des neutrons, et de spectroscopie de Raman électronique devraient permettre de localiser le premier niveau excité. On peut même espérer observer un ou deux autres niveaux électroniques excités ; en effet, Amberger et al. ont observé des transitions jusqu'à $5\,158 \text{ cm}^{-1}$ pour UCl_6Cs_2 / 54 /.

Dianoux s'était demandé si l'absence de spectre de résonance paramagnétique électronique de ces composés à la température de l'azote liquide devait être imputée à une très forte anisotropie du facteur g impliquant un signal très faible parce que très étalé, ou à la règle de sélection qui interdit toute absorption résonnante d'énergie entre les niveaux sous-tendant les représentations irréductibles conjuguées Γ_4^T et Γ_5^T du groupe D_{3d} (les éléments de matrice de l'opérateur

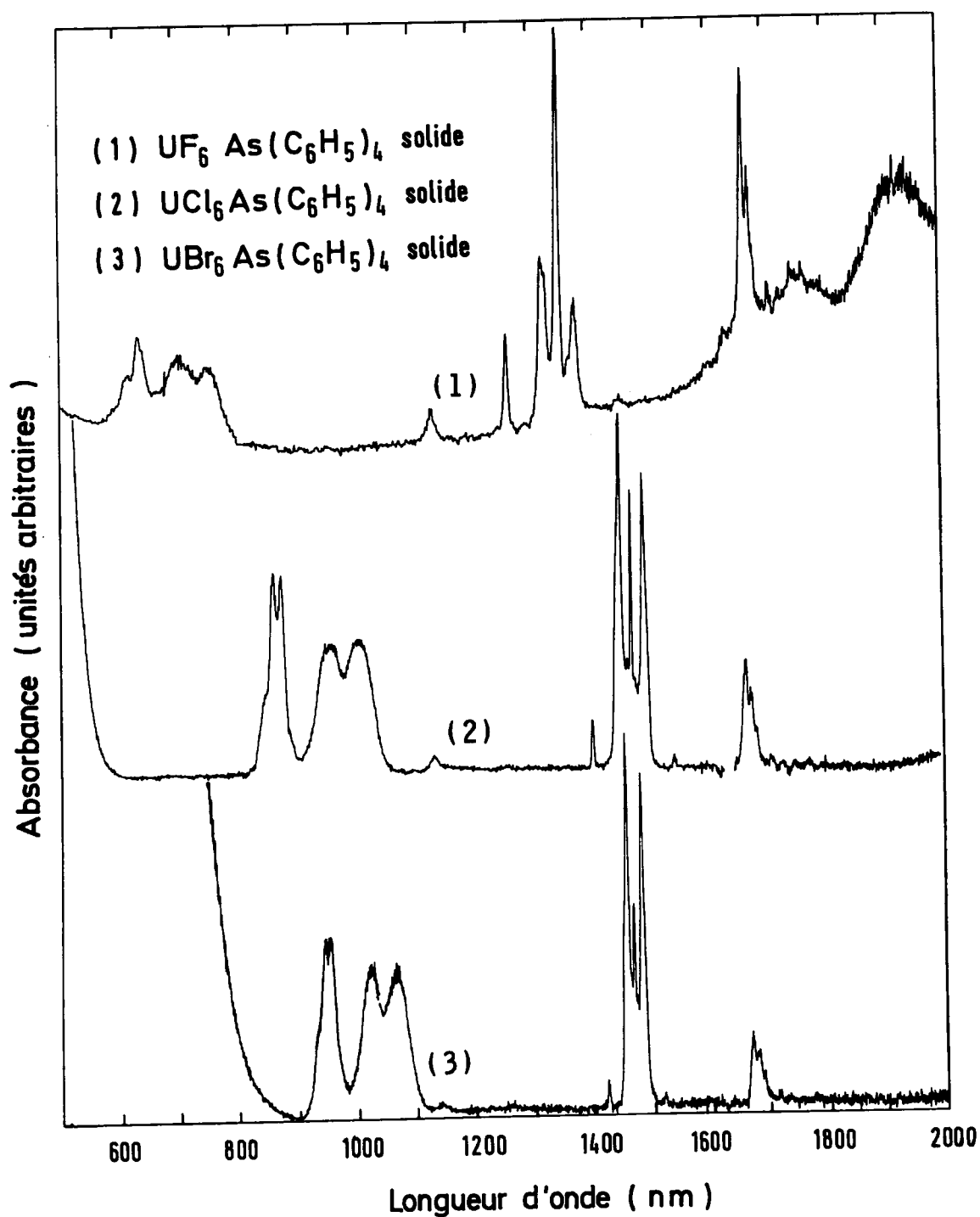
$L_x + 2 S_x$ sont tous nuls dans le sous-espace des fonctions de spin fictif $\pm 3/2$, voir Tableau 17).

En fait, un niveau excité proche du niveau fondamental implique un temps de relaxation trop court pour que le signal soit observable, sauf aux très basses températures. Ainsi, Lewis, Hecht et Eastman / 83 / ont-ils observé pour $UF_8Na_3^{(+)}$ à 7 K une absorption de résonance paramagnétique électronique asymétrique et très large, centrée vers $g = 1,2$, alors qu'ils n'avaient détecté aucun signal à 293 ou à 77K.

En conclusion, nous avons étudié la structure électronique de UF_8^{---} dans le cadre du même modèle $(++)$ que pour UF_6^- et pouvons donc comparer les paramètres intrinsèques de champ cristallin caractéristiques d'un coordinat fluor. Mais le fait de ne disposer que des mesures de susceptibilité magnétique conduit manifestement à des ambiguïtés sur le champ cristallin, ambiguïtés qu'il serait intéressant de lever par de nouvelles expériences. Nos calculs confirment par contre clairement que l'effet de la covalence de la liaison U-F sur des orbitales 5f non liantes devient négligeable en coordinence 8.

(+) Ce complexe UF_8Na_3 est isomorphe de PaF_8Na_3 / 19 / où le polyèdre de coordination est un cube déformé suivant un axe C_4 et non suivant un axe C_3 . Le groupe de symétrie ponctuelle est donc D_{4h} et non pas D_{3d} . Aussi le calcul des niveaux d'énergie électronique et de la susceptibilité magnétique devront-ils être repris dans l'hypothèse d'une symétrie D_{4h} . Il est pour le moins étonnant que Dianoux / 21 / parvienne à un accord entre les susceptibilités observées et calculées nettement meilleur dans l'hypothèse d'une symétrie D_{3d} que dans celle d'une symétrie D_{4h} , pour les 4 complexes UF_8M_3 qu'il a étudiés, y compris UF_8Na_3 .

(++) En fait, le modèle aurait dû être un peu différent. En effet, les orbitales Γ_{4u} et Γ_{5u} sont seules susceptibles de se mélanger en coordinence octaédrique, et les orbitales Γ_{2u} et Γ_{4u} en coordinence cubique, pour former des liaisons (cf. renvoi au début du paragraphe II.3.i, page 59).



Le pic relativement peu intense à 1130 nm et le groupe de raies fines un peu plus intense entre 1660 et 1700 nm apparaissant dans tous les spectres sont dûs à l'ion $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$

(d'après J.L. RYAN, J.Inorg. Nucl. Chem., 33, 153 (1971))

FIG. 15 SPECTRES D'ABSORPTION DE COMPLEXES HEXAHALOGENES D'URANIUM (V)

j) Structure électronique de UCl_6Cs

α - Introduction

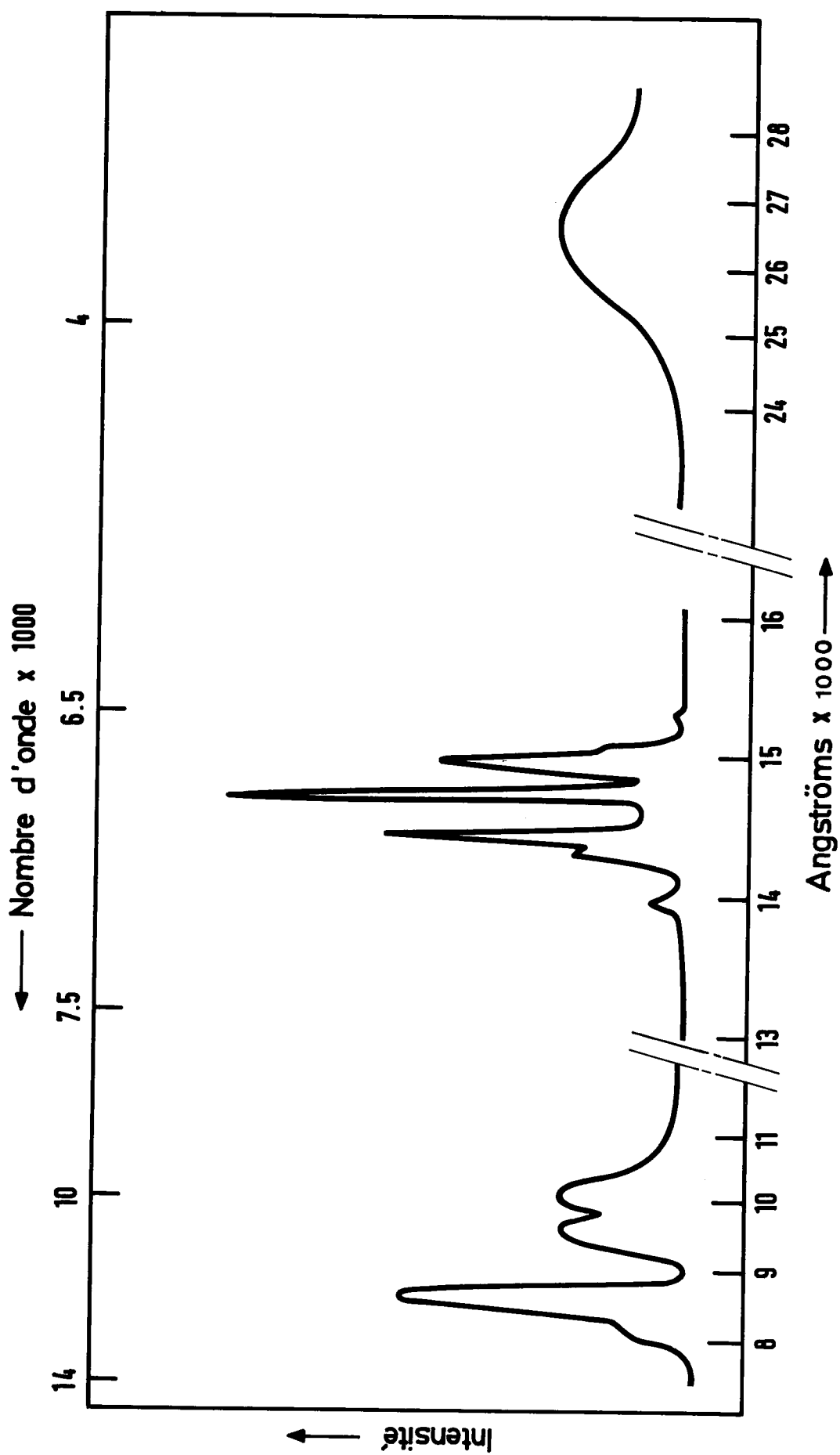
Lorsque l'ion porteur d'un ou plusieurs électrons non appariés est un élément de la première série de transition, il est souvent possible d'étudier les spectres d'absorption avec de nombreux coordinaats et de déterminer le paramètre $10 Dq$ (champ cristallin cubique du quatrième degré) de façon à obtenir une idée de la force relative de la liaison d'un même métal avec différents coordinaats : c'est la série spectrochimique / 56 /. En ce qui concerne les actinides, peu nombreux sont les coordinaats dont les complexes ont été étudiés optiquement. On sait déjà par l'étude des complexes d'uranium (IV) / 57 / que le "déplacement vers le rouge" est dix fois plus grand que dans les composés de praséodyme III, et que ce déplacement résulte de la diminution concomitante des paramètres d'ion libre et des paramètres de champ cristallin lorsque l'on substitue le brome au chlore.

Comme le montre la figure 15 extraite de la référence / 5 /, le "déplacement vers le rouge" est plus fort entre UF_6^- et UCl_6^- qu'entre UCl_6^- et UBr_6^- .

L'étude quantitative des transitions électroniques de UCl_6^- déduites des spectres d'absorption de UCl_6Cs et de quelques autres complexes de l'ion UCl_6^- , ainsi que le facteur g_{effectif} nous permettent là encore de proposer des valeurs pour les paramètres de l'hamiltonien électronique. La variation de ces paramètres avec la nature du coordinaat est à rapprocher de la variation des fréquences vibrationnelles. Comme on l'a mentionné plus haut, les coordinaats connus pour l'uranium (V) sont trop peu nombreux pour qu'on puisse tirer des informations de la corrélation entre les deux effets. Au plan théorique, et en ce qui concerne les actinides, les calculs quantiques n'ont pas atteint, à notre connaissance, un degré suffisant qui permette de prédire la variation de l'énergie moléculaire avec la distance métal-coordinaat pour des espèces MF_6^{n-} et, par conséquent, la fréquence du mode totalement symétrique ν_1 .

TABLEAU 23
Positions des maxima des bandes d'adsorption de UCl_6^- dans différents solvants (en cm^{-1})

Cation	N (CH_3) ₄	Cs	Cs	Cs	N (C_3H_7) ₄	Rb	Na	As (C_6H_5) ₄	N (C_2H_5) ₄
Solvant	$SOCl_2$	CH_3-CN	CH_3NO_2	$POCl_3$	$SOCl_2$	$SOCl_2$	$SOCl_2$	CH_2Cl_2	CH_3-NO_2
Spectre publié	oui	non	non	en partie	oui	non	non	non	non
Maxima d'absorption en cm^{-1}	11 480 10 420 9 900 6 908 très intense 6 805 6 710 3 275	11 831 10 684	11 585 10 459	11 508 10 461	11 820 11 521 10 450 9 910 7 112 6 922 6 887 6 793 6 702 6 487 3 800	11 805 11 520 10 440 9 905 7 110 6 920 6 890 6 794 6 702 6 680 6 485 3 800	11 500 10 450 9 900 7 095 6 860 6 770	11 806 11 494 10 449 9 930 7 117 6 920 6 887 6 803 6 707 6 689 6 490	11 760 11 570 11 440 10 560 9 940 7 112 6 923 6 891 6 807 6 715 6 686 6 491
Remarque	Anion UCl_6^- probablement solvaté								
Référence	23			24		35	59	60	Tableau 1 5



Spectre d'absorption électronique de $(n-C_3H_7)_4 NUCl_6$ dissous dans $SOCl_2$
(d'après J.SELBIN , J.D.ORTEGO et G.GRITZNER , Inorg. Chem. , 7 , 976 (1968))

Fig. 16

β Spectres en phase dissoute

De nombreux auteurs ont obtenu des complexes de l'ion UCl_6^- en phase dissoute et ont utilisé, entre autres, la spectroscopie d'absorption dans les domaines visible et proche infrarouge pour les caractériser. Nous regroupons l'ensemble des résultats publiés sur le Tableau 23. Ces résultats sont assez cohérents : ainsi les coefficients d'extinction moléculaire de Ryan / 5 / pour UCl_6^- recoupent bien ceux de Brown et al. / 60 /. Les deux spectres publiés pour $\text{UCl}_6 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_4$ / 23 / et $\text{UCl}_6 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ / 35 / ont des allures voisines : la similitude des spectres optiques paraît confirmer l'existence de l'espèce UCl_6^- en solution. Mais il est alors surprenant que les spectres publiés par Bagnall et al. / 23 / pour $\text{UCl}_6 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_4$ et $\text{UCl}_8[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3$ en solution dans le chlorure de thionyle soient aussi semblables, alors que la variation thermique de la susceptibilité magnétique, également étudiée par Bagnall et al. / 23 / entre 80 et 300 K, est assez différente dans les deux composés. Les calculs de champ cristallin que nous avons présentés plus haut pour UF_6Cs et UF_8Cs_3 suggèrent que les énergies des transitions f-f et par conséquent les positions des bandes d'absorption électroniques pures ou vibroniques correspondantes diffèrent sensiblement pour les espèces UX_6^- et UX_8^{--} . La grande ressemblance des spectres publiés par Bagnall et al. signifie peut être qu'en solution l'une de ces deux espèces (ou les deux) se solvate (Bagnall avait déjà suggéré que UCl_6^- se solvate). La structure vibrationnelle des composés du type UCl_6M étudiée plus haut indique cependant que l'ion UCl_6^- garde son individualité. Les données sur la structure vibrationnelle sont par contre insuffisantes en ce qui concerne $\text{UCl}_8[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3$ pour lequel aucune étude de diffusion Raman n'a été entreprise. Aussi la coordinence et la symétrie réelles restent-elles douteuses pour le complexe UCl_8M_3 . Il faudrait une vérification de la stoechiométrie du complexe et une étude comparative détaillée des spectres de diffusion Raman en particulier (phases solide et dissoute) pour lever le doute sur UCl_8M_3 . La confirmation de cette espèce et de sa symétrie sont, à notre avis, un préalable à toute comparaison de son spectre optique avec celui de l'espèce UCl_6M .

Selbin, Ortego et Gritzner / 35 / ont proposé, en examinant les écarts entre certaines raies d'une part, en observant la variation d'intensité de ces raies d'autre part, une interprétation du spectre d'absorption de $\text{UCl}_6 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$: la raie à $6\,793\text{ cm}^{-1}$ correspond à la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$ électronique pure, tandis que la bande à $3\,800\text{ cm}^{-1}$ correspond à la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$. Selbin et al. / 35 / ont été les premiers à suggérer que l'on observait non pas une mais deux transitions correspondant au niveau excité Γ_8' qui est donc décomposé par le champ cristallin. Comme les autres auteurs, en effet (voir Tableau 23) ils observent deux transitions vers $9\,910$ et $10\,450\text{ cm}^{-1}$ d'intensités presque égales. Leur argument suivant lequel des bandes vibroniques n'auraient pas la même intensité ne nous paraît guère convaincant, et nous préférons invoquer le fait que deux bandes d'une même structure vibronique ne pourraient pas être éloignées de plus de 350 cm^{-1} (voir Tableau 9), pour justifier cette indexation.

Il ne fait guère de doute, si l'on examine le Tableau 23, qu'un dernier niveau électronique se trouve vers $11\,500\text{ cm}^{-1}$, que Selbin et al. / 35 / attribuent naturellement à la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$.

En résumé, nous conservons donc l'indexation de Selbin, Ortego et Gritzner dans sa totalité.

γ -Spectres en phase solide

Les premiers spectres de complexes de l'ions UCl_6^- en phase solide (pastillés sous vide dans KBr) ont été obtenus par Brown, Hill et Rickard / 60 /. Ces auteurs mentionnent qu'une bande observée comme unique en solution pour $\text{UCl}_6 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ se décompose dans le solide, et que, pour le reste, les spectres de la solution et du solide ne diffèrent pratiquement pas. En l'absence de spectres obtenus par Brown et al., on ne peut dire si la bande supplémentaire observée pour le solide correspond à une transition électronique supplémentaire, auquel cas la structure en solution serait un octaèdre régulier, ou, plus vraisemblablement, à une struc-

ture vibronique plus riche correspondant à la même transition électronique pure. Il pourrait alors s'agir d'un abaissement de symétrie de D_{3d} ou D_{4h} à une symétrie encore plus basse en phase solide.

Le spectre de UCl_6Cs solide a été enregistré à Saclay par Madame Costes / 63 /. Les valeurs des maxima d'absorption sont en très bon accord avec celles que donnent Brown et al. / 60 /. Par contre, la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ à $3\,275\text{ cm}^{-1}$ est assez loin de la valeur donnée par Selbin et al. / 35 /. Le Tableau 11 récapitule les attributions faites par Selbin, par Ryan et par nous-même.

Aucun spectre de solide n'a été publié pour le complexe $UCl_8[N(CH_3)_4]_3$

Structure électronique de UCl_6^-

L'attribution des transitions électroniques (Tableau 11) et le facteur g que nous avons mesuré par résonance paramagnétique électronique à 77 K en bande X (figure 17) sur un spectromètre Varian V 4502-15 nous ont permis de déterminer les paramètres de l'hamiltonien électronique dans plusieurs hypothèses (voir Tableau 19) en supposant toujours que l'octaèdre UCl_6^- est déformé suivant un axe C_3 (symétrie D_{3d}), dans le cadre du même modèle que pour UF_6^- et UF_8^{---} .

Dans la colonne (D), nous avons fixé l'angle θ caractérisant la déformation de l'octaèdre, en lui donnant la même valeur que pour UF_6Cs , tandis que dans la colonne (E), cet angle a été traité comme un paramètre ajustable. Dans les deux cas, les niveaux optiques ayant servi à l'ajustement sont ceux de UCl_6Cs (Tableau 11). La transition à $10\,495\text{ cm}^{-1}$ a été attribuée à un niveau $\Gamma_4 + \Gamma_5$ et la transition à $9\,950\text{ cm}^{-1}$ à un niveau Γ_6 .

L'ajustement (D) conduit à une constante de couplage spin-orbite très plausible, mais à des facteurs g calculés sensiblement plus élevés que la valeur expérimentale. Dans l'ajustement (E), au contraire, les facteurs g sont plus proches de la valeur expérimentale mais la constante de couplage spin-orbite est plus grande que celle de l'ion libre et donc peu vraisemblable. Il est remarquable que l'angle

**Spectre de résonance paramagnétique électronique
de UCl_5C en poudre à 77 K, en bande X**

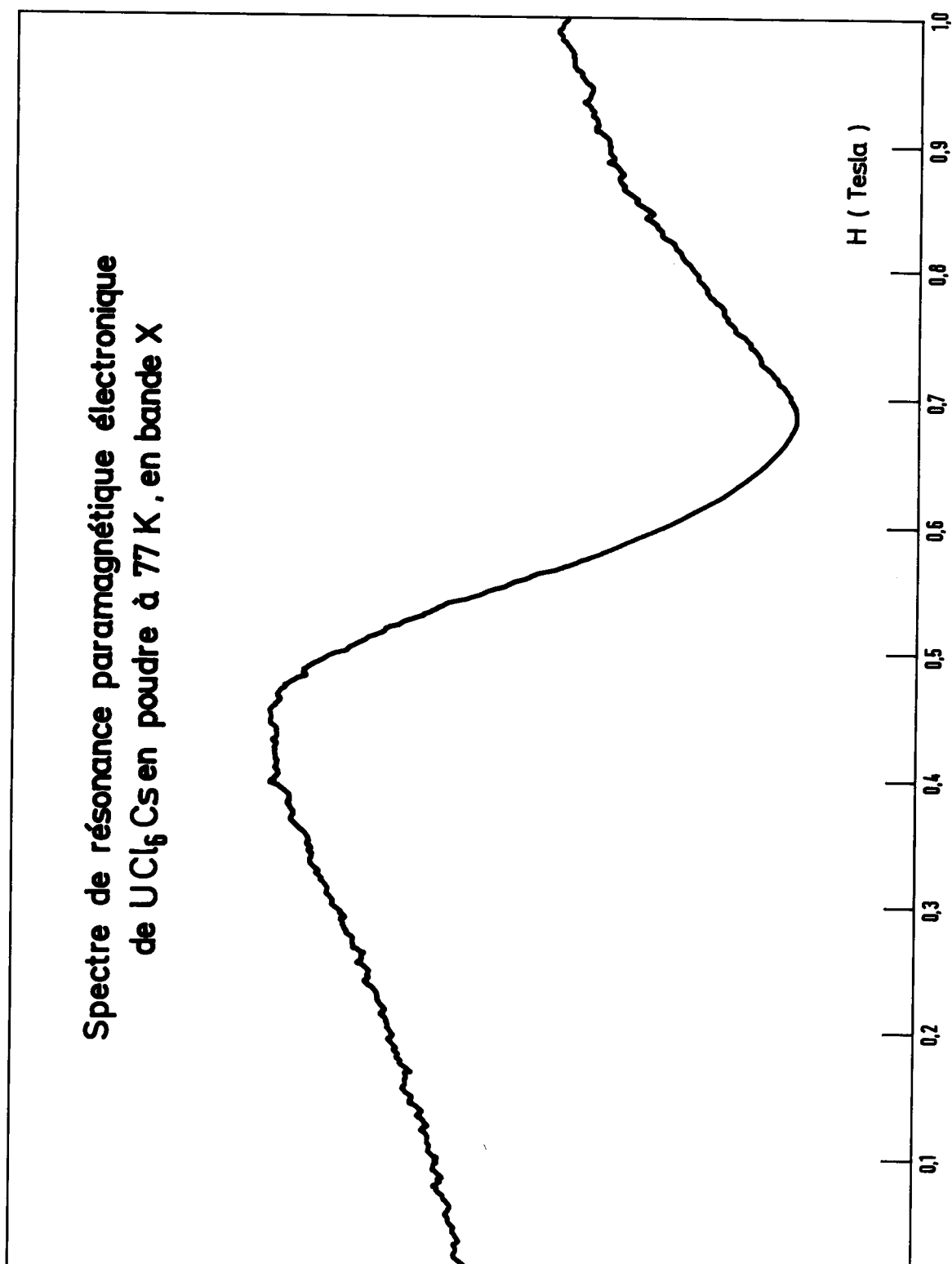


FIG. 17

obtenu par ajustement soit presque égal à la valeur expérimentale pour UF_6Cs . Les paramètres de champ cristallin cubique, qui ont peu varié, peuvent être considérés comme bien déterminés. On observe que V_{4c} a diminué et que V_{6c} a augmenté par rapport au cas de UF_6Cs . Ces variations en sens contraire s'expliquent par une diminution de l'interaction électrostatique qui affecte surtout V_{4c} (puisque la distance uranium-halogène est plus grande) et une augmentation de la covalence, manifestée par la diminution du paramètre k' , qui affecte surtout V_{6c} .

Les deux paramètres V_{4c} et V_{6c} , de l'ordre de 420 et 50 cm^{-1} respectivement, sont beaucoup plus grands pour UCl_6^- que pour UCl_6^{--} où ils valent 221 et 10,5 cm^{-1} respectivement / 30 /.

La présence d'un second électron sur la couche 5f conduit à une augmentation des valeurs moyennes $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$ et $\langle r^6 \rangle$ intervenant dans le calcul électrostatique des paramètres de champ cristallin / 53 , 71 /. La plus grande extension du nuage électronique autour de l'uranium repousse les coordinaats et les charges négatives qu'ils portent. La comparaison de la variation relative des paramètres de champ cristallin calculés dans le modèle électrostatique en ne tenant compte que des ions premiers voisins et des paramètres déduits de l'expérience montre (Tableau 24) une différence sensible pour le paramètre de degré 4 (0,522 expérimentalement au lieu de 0,878 dans le modèle électrostatique) et encore plus grande pour le paramètre de degré 6 (0,21 expérimentalement au lieu de 0,918 dans le modèle électrostatique).

Ces différences entre des rapports aboutissent à la même conclusion que celle que nous avons déjà obtenue en faisant pour UF_6Cs les rapports des paramètres calculés aux paramètres "expérimentaux" : la réalité s'écarte plus du modèle de champ cristallin électrostatique avec les paramètres de degré 6 qu'avec le paramètre de degré 4. En d'autres termes, les résultats du Tableau 24 montrent que le paramètre de degré 6 est plus sensible que le paramètre de degré 4 à l'effet de la covalence de la liaison uranium-coordinat.

TABLEAU 24

Comparaison de rapports de paramètres relatifs au champ
cristallin pour l'uranium (V) et l'uranium (IV)

	U^{4+} ou UCl_6^-	U^{5+} ou UCl_6^-	$\frac{U^{4+}}{U^{5+}}$
$\langle r^2 \rangle$	2,0365 réf. 71	1,8285 réf. 71	
$\langle r^4 \rangle$	7,5915 réf. 71	5,813 réf. 71	
$\langle r^6 \rangle$	47,4 réf. 71	29,60 réf. 71	
d_{UCl}	2,75 Å réf. 72	2,54 Å (dans le texte)	
$\frac{r^2}{R^3}$	0,0979	0,1116	0,877
$\frac{r^4}{R^5}$	0,04827 68536	0,05498	0,878
$\frac{r^6}{R^7}$	0,03985	0,04340	0,918
V_{4c}	221 cm ⁻¹	423 cm ⁻¹	0,522
V_{6c}	10,5 cm ⁻¹	50 cm ⁻¹	0,21

Les valeurs numériques des rapports entre paramètres "électrostatiques" et "expérimentaux" et les coefficients k et k' n'ont été évalués que dans un tout petit nombre de cas qui ne permet pas d'en déduire une corrélation entre ces différents paramètres. Mais l'extension future de nos calculs à d'autres composés d'uranium (V) offrirait l'intérêt de montrer si une corrélation existe, par exemple, entre k' et V_{6c} comme nous le supposons.

k) Structure électronique de $UBr_6^- N(C_2H_5)_4$

Les rares données publiées sur la structure électronique des complexes de l'ion UBr_6^- sont dues à Ryan / 5 /, Brown et al. / 60 / et Stumpp / 70 / (voir Tableau 11). On observe que les niveaux d'énergie sont du même ordre que pour UCl_6^- , mais que les facteurs g sont sensiblement plus grands / 70 /. Les facteurs g mesurés pour UBr_6^- sont par ailleurs sensiblement grands que celui estimé par Edelstein et al. (Tableau 2 de la référence / 58 /). Les données relatives à $UBr_6^- N(C_2H_5)_4$ du Tableau 11 nous ont servi à un ajustement à six paramètres dont les résultats figurent sur la Tableau 19.

Il nous paraît significatif qu'à une covalence prévue comme encore plus grande dans UBr_6^- que dans UF_6^- et UCl_6^- corresponde effectivement un facteur k' plus petit.

La diminution de V_{4c} et de V_{6c} quand on passe de UCl_6^- à UBr_6^- n'est sans doute pas significative, mais l'ordre de grandeur de ces deux paramètres est certainement le bon. Compte tenu du changement de signe de $A_2^0 < r^2 >$ entre les deux calculs pour UCl_6^- , nous ne pouvons être sûr du signe de ce paramètre pour UBr_6^- ; mais son ordre de grandeur est probablement correct.

L'angle θ obtenu par ajustement est ici encore un peu inférieur à $\text{Arc cos} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) = 54^\circ 44'$: comme UF_6^- et UCl_6^- , l'octaèdre UBr_6^- est allongé suivant un axe de symétrie C_3 . Bien entendu, ce résultat dépend de l'hypothèse

faite systématiquement d'une symétrie D_{3d} . La détermination radiocristallographique du groupe spatial reste à faire pour savoir si cette hypothèse est correcte.

1) Structure électronique de NpF_6

C'est l'hexafluorure de neptunium qui avait amorcé le travail de Eisenstein et Pryce / 1 / sur la configuration $5f^1$. Le diagramme de poudre indique / 77 / que la structure cristallographique de NpF_6 est la même que celle de UF_6 / 77 /. Comme UF_6 , NpF_6 cristalliserait dans le groupe spatial $Pnma - D_{2h}^{16}$. Le groupe de symétrie ponctuelle de site dans le solide ne peut donc pas être O_h ni D_{3d} . Mais la symétrie D_{2h} étant "assez basse" nous supposons, comme tous les auteurs avant nous, que l'approximation d'une symétrie cubique est bonne.

Le spectre d'absorption électronique de NpF_6 a été enregistré par Goodman / 2 /, tandis qu'à la même époque, Hutchinson et Weinstock / 78 / mesuraient le facteur g par résonance paramagnétique électronique sur une solution solide diluée de NpF_6 dans UF_6 , et montraient qu'il est négatif : $g = -0,604 \pm 0,003$.

Peu après, Hutchinson, Tsang et Weinstock / 79 / déterminèrent les paramètres χ_o et g_s à l'aide desquels la susceptibilité paramagnétique de Np^{6+} dans une solution solide infiniment diluée de NpF_6 dans UF_6 est la mieux représentée suivant la loi :

$$\chi_{(T)} = \chi_o + \frac{N\beta^2}{4kT} (g_s)^2$$

Le facteur g_s obtenu par extrapolation pour une solution infiniment diluée est en très bon accord avec la détermination par résonance paramagnétique électronique : $g_s = 0,605 \pm 0,005$, tandis que $\chi_o = 0,000165 \pm 0,000020 \text{ cm}^3/\text{mole}$.

Les niveaux d'énergie que Eisenstein et Pryce avaient calculés, correspondant assez bien aux bandes d'absorption apparaissant sur le spectre de Goodman, nous

avons admis qu'il y avait une transition électronique pure pour chacune des régions d'absorption du spectre de Goodman. Cela nous a conduit à prendre pour nombres d'ondes des transitions électroniques :

$$27\,780\text{ cm}^{-1}, \quad 23\,980\text{ cm}^{-1}, \quad 9\,350\text{ cm}^{-1}, \quad 7\,540\text{ cm}^{-1}$$

avec une incertitude commune prise arbitrairement égale à 100 cm^{-1} .

Ces quatre niveaux d'énergie, ainsi que le facteur g et le terme constant de la susceptibilité, nous ont servi à un ajustement de paramètres dont les résultats figurent dans la dernière colonne du Tableau 25. La structure électronique de NpF_6 ayant été étudiée par de nombreux auteurs, nous avons également fait figurer les paramètres déterminés par eux.

A l'exception de Eisenstein et Pryce, tous avaient supposé au départ $k = k' = 1$, implicitement ou explicitement, et trouvé pour ζ , V_{4c} et V_{6c} des valeurs proches des nôtres. Notre calcul confirme le résultat de Eisenstein et Pryce, à savoir que la réduction du moment angulaire orbital est négligeable alors qu'elle ne l'est pas dans le cas de UF_6^- . Ce résultat s'explique par le fait que l'orbitale 5f de l'électron non apparié, davantage attiré par le noyau qui a une charge positive supplémentaire, ne peut guère se mélanger avec les orbitales des coordinats. L'électron 5f de NpF_6 ressemble davantage aux électrons 4f des terres rares que l'électron 5f de UF_6^- .

Le rapport $\frac{V_{6c}}{V_{4c}} = 0,072$ plus grand que dans le cas de UF_6^- indique d'autre part un caractère de liaison covalente plus élevé. On ne peut malheureusement comparer les valeurs de V_{4c} et V_{6c} du Tableau 25 à des valeurs calculées dans le modèle des charges ponctuelles électrostatiques pour lequel la structure cristallographique complète fait défaut (aucun rayon ionique n'a été publié pour l'ion Np^{6+}).

Enfin le rapport $\frac{\zeta_{\text{NpF}_6}}{\zeta_{\text{Np}^{6+}}} = 0,90$ a la même valeur que pour UF_6^- ($\zeta_{\text{Np}^{6+}} = 2\,666\text{ cm}^{-1}$ d'après la référence / 28 /).

TABLEAU 25

Paramètres de l'hamiltonien électronique pour NpF_6

k	bloqué à 1	ajusté à 1,0	bloqué à 1	bloqué à 1	?	ajusté à 1,0
k'	bloqué à 1	ajusté à 1,0	bloqué à 1	bloqué à 1	?	ajusté à 1,0
ζ	2 400 cm^{-1}	2 405 cm^{-1}	2 405 cm^{-1}	2 433 cm^{-1}	?	2 394,5 cm^{-1}
V_{4c}	1 334 cm^{-1}	1 762 cm^{-1}	2 391 cm^{-1}	1 449 cm^{-1}	1 385 cm^{-1}	1 370 cm^{-1}
V_{6c}	95,13 cm^{-1}	145,0 cm^{-1}	100,8 cm^{-1}	105,5 cm^{-1}	100,9 cm^{-1}	98,68 cm^{-1}
Référence	a	b	c	d	e	ce travail

a) G.L. Goodman, thèse, Harvard (1959).

b) J.C. Eisenstein et M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc., A 255, 181 (1960).

c) B.R. Judd, Operator Technique in Atomic Spectroscopy,
Mc Graw Hill, New York, 1963.

d) D. Brown, N. Edelstein, B.G. Whittaker, Inorg. Chem., 13, 1805 (1974).

e) H.M. Crosswhite et W.T. Carnall, résultats cités dans :

"Isotope Effects in the molecular spectrum of plutonium hexafluoride",

R. Kugel et al., à paraître dans Journal of Chemical Physics (1977).

L'extrême sensibilité de l'anisotropie relative du facteur g : $\frac{3(g_{//} - g_{\perp})}{g_{//} + 2g_{\perp}}$

à toute déformation de l'octaèdre NpF_6 mérite d'être soulignée : en supposant un angle de déformation de $0,12$ seconde d'arc seulement, on trouve une anisotropie relative de g valant plus de 1% .

lm) Additif : Un autre modèle pour la structure électronique des systèmes $5f^1$

Dans un modèle d'orbitales moléculaires, les orbitales de la configuration $5f^1$ et les orbitales des ligands sous-tendant les mêmes représentations irréductibles du groupe de symétrie peuvent se recouvrir. De l'expression des orbitales hybrides entre les orbitales $5f^1$ du métal et $7s$ ou $6p$ des six ligands placés aux sommets d'un octaèdre régulier, tabulées par Thornley / 74 / et Edelstein / 73 /, on déduit les coefficients de réduction des éléments de matrice du moment angulaire orbital :

$$k_{ij} = \frac{\langle f'_i | \ell_z | f'_j \rangle}{\langle f_i | \ell_z | f_j \rangle}$$

où f_i et f_j sont les orbitales f^1 non hybridées, f'_i et f'_j les orbitales hybridées correspondantes. Comme aucune combinaison des orbitales $7s$ et $6p$ des ligands ne sous-tend la représentation irréductible Γ_{2u} du groupe O_h , la réduction du moment angulaire orbital est caractérisée par les quatre coefficients :

$$k \Gamma_2 \Gamma_5, \quad k \Gamma_5 \Gamma_5, \quad k \Gamma_5 \Gamma_4 \quad \text{et} \quad k \Gamma_4 \Gamma_4$$

qui peuvent s'exprimer en fonction des paramètres d'hybridation / 73, 74 /.

Considérant que la réduction du couplage spin-orbite observée par rapport au cas de l'ion libre (voir paragraphe 11.3.c et Tableau 12) est déjà prise en compte si l'on remplace l'opérateur \vec{L} par $k\vec{L}$ où k est un opérateur dont les éléments de matrice sont les quatre paramètres définis ci-dessus, Edelstein / 73 / traite la cons-

tante de couplage spin-orbite non comme un paramètre ajustable, mais comme une constante connue égale à la valeur théorique pour l'ion libre ⁽⁺⁾.

Il observe alors que l'approximation $k \Gamma_2 \Gamma_5 = \sqrt{k \Gamma_5 \Gamma_5}$ que

nous avons faite à la suite de Eisenstein et Pryce ne permet pas de rendre compte simultanément de l'énergie de la transition électronique $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$ et du facteur g relatif au niveau fondamental Γ_7 et y voit la preuve de l'insuffisance de l'approximation ci-dessus.

Cependant, l'argument n'est pas tout à fait convaincant ; par rapport à l'ion libre, la présence des ligands a un double effet : l'effet néphélauxétique ou diminution de la probabilité de présence de l'électron au voisinage immédiat du métal, avec augmentation de cette probabilité de présence plus loin du métal et ce mélange des orbitales de l'ion métallique. Il nous paraît logique d'hybrider les orbitales des ligands avec des orbitales d'un ion métallique ayant déjà subi l'effet néphélauxétique, et dont les parties radiales diffèrent de celles de l'ion libre.

Si l'on adopte ce point de vue, on en conclut que l'effet néphélauxétique affecte réellement la constante de couplage spin-orbite, indépendamment de la diminution du moment angulaire orbital. Mais il n'est pas possible d'ajuster simultanément $k \Gamma_2 \Gamma_5$, $k \Gamma_5 \Gamma_5$ et \sum à partir de deux données seulement (le facteur g du niveau fondamental et la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$).

Par contre, la détermination du facteur g du niveau excité Γ_7' permettrait, conjointement avec celle du niveau fondamental, de déterminer $k \Gamma_2 \Gamma_5$ et $k \Gamma_5 \Gamma_5 / 73$, indépendamment de la constante de couplage spin-orbite.

(+) Valeur en excellent accord avec l'expérience comme nous l'avons souligné plus haut.

Il serait alors possible, connaissant ces deux facteurs de réduction, de déduire la constante de couplage spin-orbite de la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$, et par là de vérifier la validité des idées d'Edelstein ou des nôtres.

Bien entendu, le modèle d'Edelstein qui néglige complètement la distorsion de l'octaèdre UX_6^- , devrait être appliqué de préférence à une espèce aussi symétrique que possible, à UF_6Li par exemple dont le tenseur g est dix fois moins anisotrope que celui de UF_6Cs .

11.4 - Conclusion sur l'uranium (V)

Les composés de l'uranium (V) de formule UX_6M ou UX_8M_3 ont permis un ensemble de comparaisons structurales et spectroscopiques qui précisent un peu la liaison chimique uranium-halogène lorsque l'uranium est pentavalent. La spectroscopie vibrationnelle a permis de mettre en évidence des abaissments de symétrie ponctuelle en phase solide, et de calculer et comparer les constantes de force de UF_6^- et UCl_6^- .

Les spectres d'absorption dans le proche infrarouge et de résonance paramagnétique électronique conduisent à une détermination des paramètres de l'hamiltonien électronique dans le cadre d'un modèle plus réaliste que ceux retenus antérieurement / 58 / : on a tenu compte de la symétrie D_{3d} , réelle ou supposée, des sites occupés par les uraniums. L'hypothèse de superposition de Newman qui fait partie de notre modèle se trouve indirectement confirmée. Elle nous permet de prédire pour un certain nombre de complexes un angle de déformation qui serait vérifiable expérimentalement.

Il est remarquable qu'avec tous les complexes du type UX_6M , l'octaèdre soit allongé et non pas aplati suivant un axe de symétrie C_3 . L'angle θ entre l'axe C_3 et les liaisons UX observé (UF_6Cs , UF_6NO) ou ajusté (UCl_6Cs , $UBr_6N(C_2H_5)_4$) est toujours un peu inférieur à $\text{Arc cos}(\frac{1}{\sqrt{3}}) = 54^\circ 44'$. Or l'étude de l'hybridation $s^n p^3 d^{3-n}$ par Duffey / 75 / a montré que la "force des orbitales" (c'est-à-dire la valeur maximum de la partie angulaire de l'orbitale hybride)

augmentait légèrement pour un octaèdre un peu allongé, et était maxima pour $\theta = 47^\circ 10'$ correspondant à $n = 0,8427$. L'allongement de l'octaèdre UX_6^- s'explique donc par une augmentation du recouvrement des six orbitales liantes de l'uranium et des orbitales de valence des coordinats, qui renforce la liaison uranium-coordinat. La méthode MO-SCF-X α / 67 / de calcul des niveaux d'énergie moléculaires devrait donc donner une énergie totale moléculaire plus basse avec la structure réelle de l'ion UF_6^- dans UF_6Cs , qu'avec la structure idéale de l'octaèdre régulier. La comparaison de l'hamiltonien électronique pour UF_6^- et NpF_6 fait clairement ressortir un caractère ionique beaucoup plus fort pour NpF_6 que pour UF_6^- , résultant de la contraction des orbitales 5f des actinides lorsque le numéro atomique augmente.

Alors qu'Edelstein et Karraker estimaient / 68 / que les déterminations des paramètres de réduction du moment angulaire orbital k et k' publiées jusqu'alors n'avaient guère de valeur, nos résultats du Tableau 19 montrent nettement que si k reste égal à 1, ou très voisin de 1, k' est notablement plus petit, et cela d'autant plus que l'halogène est moins électronégatif.

Nous parvenons à une description sinon très précise, du moins tout à fait cohérente de la structure électronique d'un certain nombre de composés de formule UX_6M ou UX_8M_3 . Cette description comporte en particulier la prédiction de la variation thermique de la susceptibilité magnétique des premiers, et la prédiction du spectre optique des seconds.

Soulignons le rôle important que jouent les données cristallographiques, malheureusement peu nombreuses, dans l'analyse des propriétés électroniques. La spectroscopie d'absorption à la température de l'hélium liquide devrait largement contribuer à lever le doute subsistant sur certaines attributions (la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ en particulier). Les seuls travaux de ce genre sur l'uranium (V), cités par Ryan / 5 /, n'ont malheureusement jamais été publiés.

De nombreuses questions restent ouvertes en ce qui concerne les complexes du type UX_8M_3 : quel est l'arrangement des coordinats en phase solide ? La stéréochimie est-elle la même ou non en phase dissoute, ou bien y-a-t-il un réarrangement intramoléculaire ? Des expériences de spectroscopie Raman électronique et de diffusion inélastique des neutrons permettraient sans doute d'affiner la description de la structure électronique de ces complexes. Plus classiquement, et pour l'ensemble des composés, des mesures de susceptibilité magnétique précises, couvrant au moins le domaine de 4 à 300 K, permettraient de préciser davantage les paramètres de champ cristallin que nous avons déterminés.

ANNEXE AU CHAPITRE II

Le comportement étonnant de UF_6NO

1 - Réorientation atomique dans UF_6NO

L'observation en résonance paramagnétique électronique d'une raie environ dix fois plus large que pour les autres complexes UF_6Li , UF_6Na et UF_6Cs avait suggéré à Rigny et al. / 45 / que cette largeur importante pourrait être due à un phénomène de réorientation des cations NO^+ . Sans donner d'indication sur la dynamique de cette réorientation, la détermination de la structure de UF_6NO par diffraction des neutrons à 4,2 K / 14 / montre un désordre d'orientation des cations NO^+ .

A la distribution d'orientation des cations NO^+ correspond une distribution du champ cristallin subi par l'électron non apparié, d'un uranium à l'autre. Corrélativement, le facteur g observé pour une certaine orientation du champ magnétique appliqué par rapport aux axes cristallins présente également une distribution de valeurs ; en d'autres termes, on observe une largeur de raie inhomogène. La largeur pic à pic observée sur la dérivée du signal d'absorption est la même à 77, 4,2 et 1,2 K : 520 gauss.

Cette observation indique ou bien que la largeur homogène est petite devant la largeur inhomogène, qui subsisterait dans un état figé mais désordonné à basse température, ou bien que le mouvement de réorientation n'est pas figé, même à 1,2 K.

Pour déterminer si l'on a affaire à un désordre statique ou dynamique, nous avons entrepris des mesures de chaleur spécifique à basse température entre 1 et 0,3 K.

2 - Principe de mesure

On commence par mettre l'échantillon en contact thermique avec un réservoir thermodynamique (de capacité calorifique beaucoup plus grande) à la température T . L'équilibre thermique étant atteint, on isole l'échantillon de son réservoir et on le chauffe par effet Joule pendant une durée déterminée, par passage d'un courant électrique connu dans une résistance elle-même connue. On détermine l'échauffement subi par l'échantillon grâce à la variation de résistance d'une cryostance ou résistance étalonnée à basse température.

3 - Dispositif expérimental

L'appareillage utilisé au laboratoire de Monsieur Hammann au Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique à Saclay, comporte essentiellement un cryostat à hélium 3. En pompant sur l'hélium 3 préalablement condensé, on parvient à faire descendre la température du réservoir d'hélium 3 à 0,3 K.

L'échantillon doit pouvoir être à volonté mis en contact thermique ou isolé de ce réservoir. Il est suspendu par quatre fils de nylon dans un récipient en acier inoxydable dans lequel se trouve du charbon actif. Le charbon actif permet un très efficace dégazage dans ce récipient, tandis que si on le chauffe par effet Joule, il libère du gaz assurant le contact thermique souhaité. On place une enveloppe en polyimide autour de l'échantillon, mais sans aucun contact, pour éviter les pertes de chaleur par rayonnement.

L'échantillon lui-même est constitué par un cylindre de cuivre creux de 20 mm de diamètre et 40 mm de long que l'on remplit d'un mélange de UF_6NO en poudre et de graisse de poly-(chlorotrifluoroéthylène) "VOLTALEF X" (fabrication PLASTIMER). Cette graisse assure le double rôle de protéger UF_6NO de l'humidité de l'air avant sa mise en place dans l'expérience et d'assurer la cohésion des grains. Pour assurer une meilleure conductibilité thermique à l'intérieur de l'échantillon, on rajoute des fils de cuivre de 5/100ème de mm et de 3 mm de long, que l'on disperse dans l'échantillon.

Sur le cylindre de cuivre, on enroule du fil de manganin de 5/100ème de mm. Ce fil de résistance 800 ohms permet le réchauffage de l'échantillon. Enfin, l'échantillon est surmonté par un couvercle qui est un disque de cuivre de 18 mm de diamètre, sans contact avec le cylindre, de façon à éviter un "court-circuit thermique" qui gênerait la mesure. Le couvercle porte la cryostance (résistance au germanium) ainsi que la résistance au carbone (SPEER de 450 ohms à 293°C). Dans l'expérience que nous avons faite, la masse suspendue, à l'exclusion des fils de nylon et de manganin se répartissait comme suit :

Graisse VOLTALF X	: 20,85 g
UF ₆ NO	: 18,90 g

L'expérience consiste d'abord à étalonner la résistance de la cryostance en fonction de la température. On détermine la température du réservoir à hélium 3 en mesurant la pression d'hélium 3 (la pression subit une correction d'effet thermomoléculaire). Cet étalonnage permet de déterminer les paramètres d'une loi empirique :

$$R = \frac{d (\log T)^2 + e (\log T) + f}{(\log T)^3 + a (\log T)^2 + b (\log T) + c}$$

Puis pour chaque point de mesure, on envoie une quantité de chaleur donnée et on suit l'évolution de la température (résistance de la cryostance).

Plusieurs phénomènes viennent perturber la mesure :

- les vibrations de l'échantillon induites par les pompes, le sol, etc... provoquent un échauffement de l'échantillon quand il est isolé du bain d'hélium 3. Pour réduire cet effet, nous avons isolé l'ensemble du montage expérimental en l'installant sur des chambres à air qui se comportent vis-à-vis des fréquences de vibration comme un filtre passe-bas.
- la radioactivité de l'uranium naturel conduit aussi à une dissipation d'énergie dans l'échantillon et donc à son échauffement. La puissance dissipée par la radioactivité est de l'ordre de 10^{-6} Watts ; elle est évidemment proportionnelle à la masse de

l'échantillon. Ceci explique que la dérive thermique, proportionnelle à la puissance parasite dissipée et inversement proportionnelle à la capacité calorifique de l'échantillon, n'aît guère varié lorsque l'on a triplé la masse de l'échantillon.

- la désorption du gaz d'échange par l'échantillon qui est un phénomène pratiquement indépendant de la température, et tendant à refroidir l'échantillon.

Ce dernier effet, particulièrement gênant nous a incité à essayer un système de pince pour assurer la mise en contact thermique de l'échantillon avec le bain d'hélium 3. Malheureusement, à d'aussi basses températures, il est difficile d'assurer un bon contact thermique, et nous avons dû renoncer à utiliser ce dispositif.

4 - Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 18.

La chaleur spécifique de UF_6NO entre 0,45 et 1 K est une fonction décroissante de la température. Cette décroissance est compatible avec une anomalie de Schottky de la chaleur spécifique à une température bien inférieure à la température minima atteinte.

La chaleur spécifique au-dessus d'une anomalie de Schottky varie comme $1/T^2$; cette loi de variation est à peu près vérifiée dans ce cas, mais les grosses erreurs de mesure introduites par la désorption en particulier interdisent une exploitation réellement quantitative de nos résultats. L'anomalie de Schottky est la seule explication possible d'une diminution de la chaleur spécifique. Mais nous ne sommes pas sûrs de son origine ; il peut s'agir d'un blocage des cations NO^+ ou du passage des moments magnétiques électroniques (orbital et de spin) vers un état ordonné. Des mesures magnétiques à température beaucoup plus basse permettraient de trancher entre ces deux hypothèses.

Nous parvenons donc à la conclusion que, ou bien la température de blocage des cations NO^+ est bien inférieure à 0,3 K, ou bien on a affaire à un désordre sta-

tique de ces cations. Un désordre dynamique persistant à très basse température impliquerait un effet tunnel qui est peu probable.

Il est donc vraisemblable que le désordre des cations est statique et que l'anomalie de chaleur spécifique en-dessous de 0,3 K est due à une mise en ordre des moments magnétique électroniques (ou éventuellement nucléaires). L'expérience avec UF_6Cs , qui n'a pu être tentée, permettrait de confirmer cette interprétation.

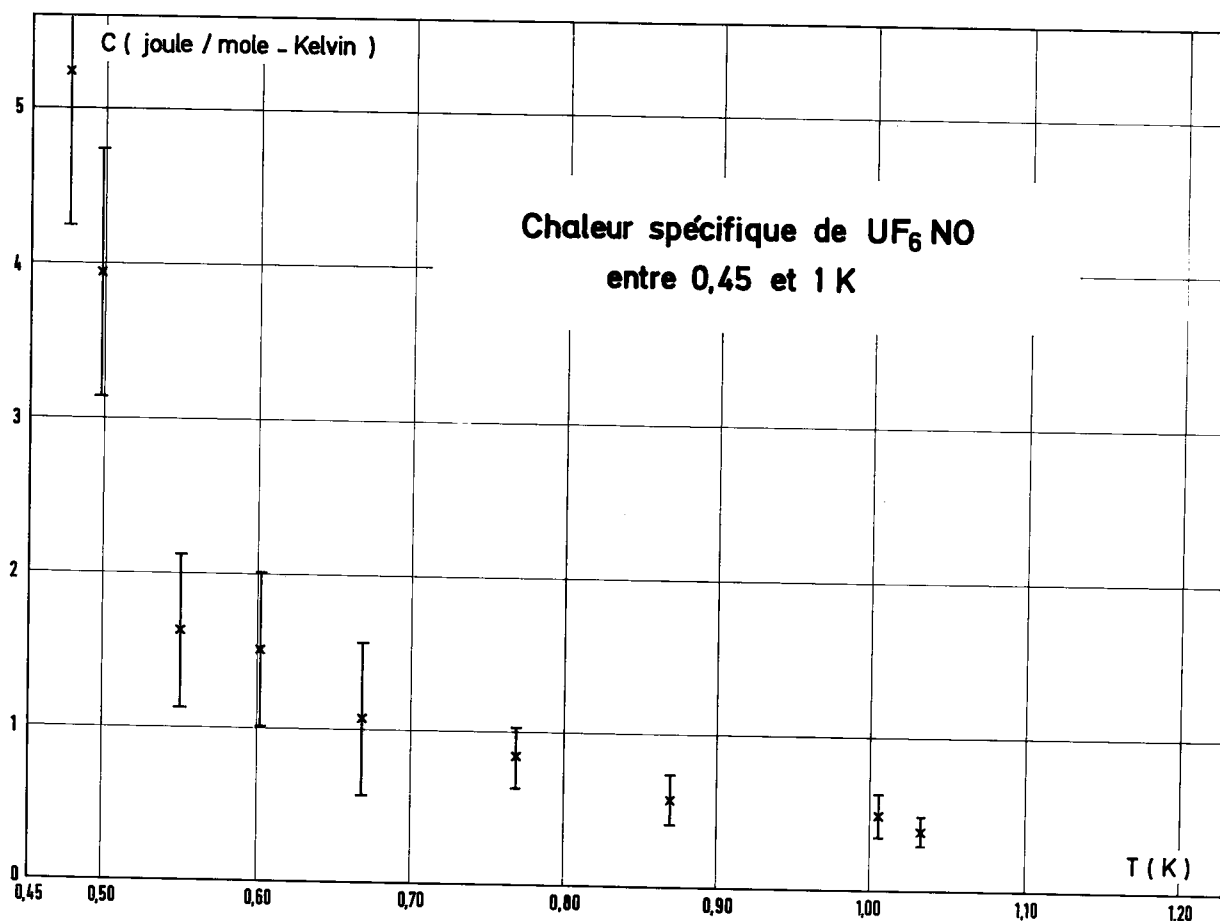


FIG. 18

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.C. EISENSTEIN et M.H.L. PRYCE
Proc. Roy. Soc. (London), A 255, 181 (1960).
- 2 - G.L. GOODMAN
Thèse de Doctorat, Harvard (1959).
- 3 - J.D. AXE
Thèse de Doctorat, Rapport UCRL-9293 (1960).
- 4 - J. SELBIN et J.D. ORTEGO
Chem. Rev., 69, 657 (1969).
- 5 - J.L. RYAN
J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 153 (1971).
- 6 - C.K. JORGENSEN
"Modern Aspects of Ligand Field Theory", North-Holland, Amsterdam,
1971, p. 343.
- 7 - M.J. REISFELD et G.A. CROSBY
Inorg. Chem., 4, 65 (1965).
- 8 - J. MULAK et Z. ZOLNIEREK
Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. Chim., 20, 1081 (1972).
- 9 - R.A. PENNEMAN, G.D. STURGEON, L.B. ASPREY
Inorg. Chem., 3, 126 (1964).

- 10 - A. ROSENZWEIG et D.T. CROMER
Acta Cryst., 23, 865 (1967).
- 11 - R.A. PENNEMAN, R.R. RYAN, A. ROSENZWEIG
Structure and Bonding, Vol. 13, Springer, Verlag, Berlin, 1973, p. 9.
- 12 - SANDERSON
"Inorganic Chemistry", Reinhold Publishing Company, New York,
1967, p. 136.
- 13 - R.D. SHANNON et C.T. PREWITT
Acta Cryst., B 26, 1046 (1970) ; A 32, 751 (1976).
- 14 - P. CHARPIN
Communication privée (1975).
- 15 - G. BRUNTON
J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1631 (1967).
- 16 - ZACHARIASEN
cité par KITTEL dans Introduction à la Physique du Solide, Dunod,
4ème édition, Paris, 1972.
- 17 - D. BROWN, P. LIDSTER, B. WHITTAKER, N. EDELSTEIN
Inorganic Chemistry (sous presse).
- 18 - W. RÜDORFF et H. LEUTNER
Annalen der Chemie, 632, 1 (1960).
- 19 - D. BROWN, J.F. EASEY, C.E.F. RICKARD
J. Chem. Soc. (A), 1969, 1161 (1969).

- 20 - A.C. LARSON, R.B. ROOF, D.T. CROMER
Acta Cryst., 17, 555 (1964).

- 21 - A.J. DIANOUX
Thèse de Doctorat, C.N.R.S. - A02047, Lyon (1969).

P. RIGNY, A.J. DIANOUX, P. PLURIEN
J. Phys. Chem. Solids, 32, 1901 (1971).

- 22 - R. BOUGON, P. CHARPIN, J. CHATELET, A.J. DIANOUX,
M. MARQUET-ELLIS, M. NGUYEN-NGHI, P. PLURIEN
Troisième Symposium International de Chimie du Fluor,
Munich, 30/8 - 2/9 (1965).

- 23 - K.W. BAGNALL, D. BROWN, J.G.H. DU PREEZ
J. Chem. Soc., 2603 (1964).

- 24 - K.W. BAGNALL, D. BROWN, J.G.H. DU PREEZ
J. Chem. Soc., 5217 (1965).

- 25 - F.G. FUMI, M.P. TOSI
J. Phys. Chem. Solids, 25, 31 (1964).

- 26 - K. NAKAMOTO
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,
Wiley-Interscience, New York, Seconde édition, 1970.

- 27 - B. FRLEC, H.Y. HYMAN
Inorg. Chem., 6, 2223 (1967).

- 28 - W.B. LEWIS, J.B. MANN, D.A. LIBERMAN, D.T. CROMER
J. Chem. Phys., 53, 809 (1970).
- 29 - R. BOUGON
Rapport C.E.A. R-3235 (1967).
- 30 - R.A. SATTEN, C.L. SCHREIBER, E.Y. WONG
J. Chem. Phys., 42, 162 (1965).
- 31 - D. BROWN, B. WHITTAKER, N. EDELSTEIN
Inorganic Chemistry, 13, 1805 (1974).
- 32 - Jack L. RYAN, J.M. CLEVELAND, G.H. BRYAN
Inorganic Chemistry, 13, 214 (1974).
- 33 - Walter A. YERANOS
Z. Physik Chemie Neue Folge, 45, 72 (1965).
- 34 - B. BLEANEY, P.M. LLEWELLYN, D.A. JONES
Proc. Phys. Soc., B 69, 858 (1956).
- 35 - J. SELBIN, J.D. ORTEGO, G. GRITZNER
Inorganic Chemistry, 7, 976 (1968).
- 36 - Jacob SHAMIR et Atara SILBERSTEIN
J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1173 (1975).
- 37 - J. Mac CORDICK, G. KAUFMANN, R. ROHMER
J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 3059 (1969).
- 38 - R. ROUSSON et P. NECTOUX
Communication privée.
- 39 - J.K. DAWSON
J. Chem. Soc., 429 (1951).

- 40 - J.S. GRIFFITH
The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge University Press,
2ème édition, 1964.
- 41 - Gerhard DIEKE
Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, New York :
Wiley-Interscience, 1968.
- 42 - R.A. SATTEN, C.L. SCHREIBER, E.Y. WONG
J. Chem. Phys., 42, 162 (1965).
- 43 - G.L. GOODMAN
Thèse de Doctorat (PhD), Harvard, 1959.
- 44 - W. MOFFIT et C.J. BALLHAUSEN
Ann. Rev. Phys. Chem., 7, 107 (1956).
- 45 - P. RIGNY, A.J. DIANOUX, P. PLURIEN
J. Phys. Chem. Solids, 32, 1175 (1971).
- 46 - P. RIGNY et P. PLURIEN
J. Phys. Chem. Solids, 28, 2589 (1967).
- 47 - A. ABRAGAM et B. BLEANEY
La résonance paramagnétique électronique des ions de transition,
Paris : P.U.F., 1972.
- 48 - S.D. ROSS
Inorganic Infrared and Raman Spectra, Mc. Graw-Hill, Londres, 1972.
- 49 - H. SCHLÄFER et G. GLIEMANN
Basic Principles of Ligand Field Theory, Wiley-Interscience, New York, 1969.
- 50 - D.J. NEWMAN
Advances in Physics, 20, 197 (1971).

- 51 - J. MULAK et Z. ZOLNIEREK
Communication privée.
- 52 - J.L. RYAN
p. 235-243 de Inorganic Syntheses, Vol. 15
G.W. PARSHALL, coordonnateur, Mc Graw-Hill, New York (1974).
- 53 - W. BURTON LEWIS, J.B. MANN, D.A. LIBERMAN, D.T. CROMER
J. Chem. Phys., 53, 809 (1970).
- 54 - H.D. AMBERGER, R.D. FISCHER, G.G. ROSENBAUER, A.W. SPIEGL
Berichte Bunsen Gesell. Physik. Chemie, sous presse.
- 55 - H.G. HECHT, W.B. LEWIS, M.P. EASTMANN
Advances in Chemical Physics, Vol. XXI (1971), New York, p. 353.
- 56 - C.K. JORGENSEN
Modern Aspects of Ligand Field Theory, North-Holland, Amsterdam, 1971.
Chapitre 26.
- 57 - D.R. JOHNSTON, R.A. SATTEN, C.L. SCHREIBER, E.Y. WONG
J. Chem. Phys., 44, 3141 (1966).
- 58 - N. EDELSTEIN, D. BROWN, B. WHITTAKER
Inorganic Chemistry, 13, 563 (1974).
- 59 - E. STUMPP
Naturwissenschaften, 56, 370 (1969).
- 60 - D. BROWN, J. HILL, C.E.F. RICKARD
J. Chem. Soc. (A), 476 (1970).
- 61 - M. DRIFFORD
Communication privée
Note C.E.A. n° 1409 (1970).

- 62 - W.A. RUNCIMAN
Phil. Mag., 1, 1075 (1956).
- 63 - R.M. COSTES
Communication privée.
- 64 - V. KAUFMAN, L.J. RADZIEMSKI Jr.
J. Opt. Soc. Am., 66, 599 (1976).
- 65 - M. FAUCHER
Communication privée (1976).
- 66 - C.K. JORGENSEN
"Modern Aspects of Ligand Field Theory", North-Holland Publishing
Company, 1971. Chapitre 23.
- 67 - M. BORING, J.H. WOOD et J.W. MOSKOWITZ
J. Chem. Phys., 61, 3800 (1974).
- 68 - N. EDELSTEIN et D. KARRAKER
J. Chem. Phys., 63, 2269 (1975).
- 69 - D. BROWN et P.J. JONES
J. Chem. Soc. A, 719 (1967).
- 70 - E. STUMPP
Chemiker Zeitung, 94, 611 (1970).
- 71 - J.P. DESCLAUX
Communication privée (1976).
- 72 - S. SIEGEL
Acta Cryst., 9, 827 (1956).

- 73 - N. EDELSTEIN
"Covalency in Octahedrally Coordinated 5 f¹ complexes".
A paraître (1976).
- 74 - J.H.M. THORNLEY
Proc. Phys. Soc. (London), 88, 325 (1966).
- 75 - G.H. DUFFEY
J. Chem. Phys., 18, 510 (1950).
- 76 - B.R. JUDD
Communication à la Seconde Conférence Internationale sur la Structure
Electronique des Actinides, Wroctaw, Pologne, Septembre 1976.
- 77 - J.L. HOARD et J.D. STROUPE
"Chemistry of Uranium" pp. 325-350, Rapport TID-5290.

J. KATZ et E. RABINOWITCH
The Chemistry of Uranium, Dover, New York, 1961.
- 78 - C.A. HUTCHISON et B. WEINSTOCK
J. Chem. Phys., 32, 56 (1960).
- 79 - C.A. HUTCHISON, T. TSANG, B. WEINSTOCK
J. Chem. Phys., 37, 555 (1962).
- 80 - J.R. GEICHMAN, P.R. OGLE, L.R. SWANEY
GAT-T, 809, 27 Janvier 1961.
- 81 - E.B. WILSON, J.C. DECIUS, P.C. CROSS
Molecular Vibrations, Mc Graw-Hill, New York, 1955.

- 82 - W. KOLITSCH et U. MÜLLER
Z. Anorg. Allg. Chem., 418, 235 (1975).

- 83 - W.B. LEWIS, H.G. HECHT, M.P. EASTMAN
Inorg. Chem., 12, 1634 (1973).

- 84 - E. FUKUSHIMA et H.G. HECHT
J. Chem. Phys., 54, 4341 (1971).

- 85 - C.W.F.T. PISTORIUS
J. Chem. Phys., 29, 1328 (1958).

- 86 - H.H. CLAASSEN
J. Chem. Phys., 30, 968 (1959).

CHAPITRE III

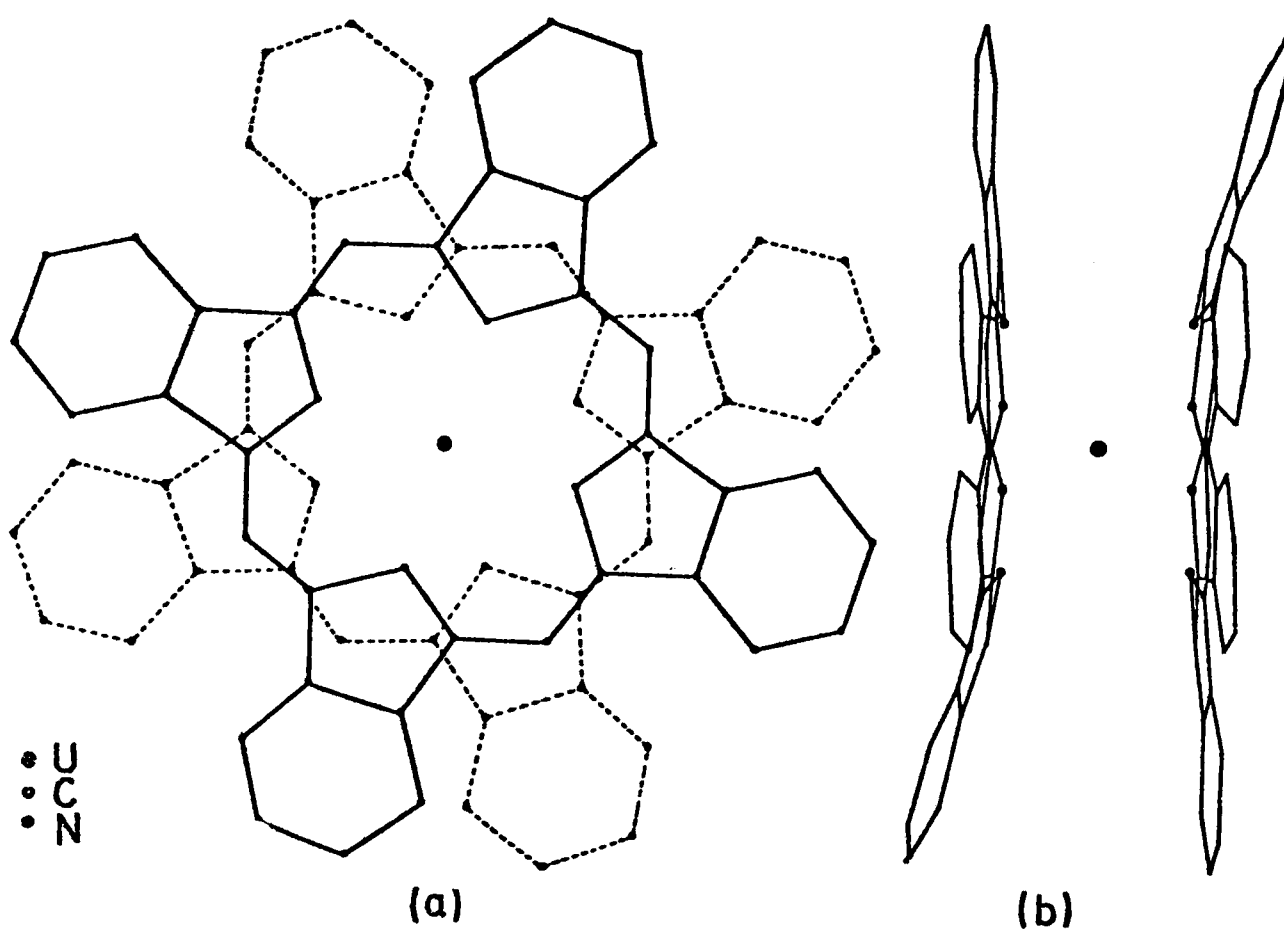
CONFIGURATION f^2

L'uranium (IV) : rôle de la symétrie en spectroscopie et en magnétochimie

III.1 - Introduction générale

La chimie des composés de l'uranium (IV) est beaucoup plus riche que celle des composés de l'uranium (V). Cela tient largement à la stabilité beaucoup plus grande de nombreux composés de l'uranium (IV), au moins sur une période de temps relativement limitée.

Les atomes coordonnés à l'uranium tétravalent peuvent être l'oxygène (par exemple dans UO_2 / 1 /, l'acétate d'uranium (IV) / 2 / ou les β -dicétonates d'uranium (IV) / 3, 4 /), l'azote (dans l'octathiocyanatouranate de tétraéthylammonium / 5 / étudié plus loin ou le bisphthalatocyanatouranium (IV) / 6 / fig. 1), le carbone dans des complexes π comme le tétraallyluranium (IV) / 7 / ou polyhapto comme l'uranocène / 28 / et ses dérivés, le tétra(cyclopentadienyl) uranium (IV) / 8, 9 /, le chloro-tri(indenyl) uranium (IV) / 10 /), l'hydrogène dans le borhydruure d'uranium (IV) / 11 /, le bore dans le bis $[\eta^5-(3)-1,2\text{-dicarbollyl}]$ dichlorouranium (IV) / 12 / et plus classiquement le fluor (dans UF_4 / 13 /, LiUF_5 / 14 /, Li_4UF_8 / 15 /, K_2UF_6 / 16 /, $\text{K}_2\text{U}_2\text{F}_9$ / 17 /, $\text{CsU}_6\text{F}_{25}$ / 18 /, le chlore (dans $\text{UCl}_6 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_4$ / 19 /, UCl_6Cs_2 / 20 /, etc...), le brome (dans UBr_6Cs_2 / 21 /) et l'iode (dans UI_4).



STRUCTURE MOLECULAIRE DU BIS (PHTHALOCYANINATO) URANIUM (IV)

(d'après A.GIEREN et W.HOPPE - J.Chem.Soc. , Chem.Comm , 413 (1971))

Fig.1

Dans le Chapitre II, le modèle utilisé de structure électronique des complexes halogénés de l'uranium (V) supposait que l'électron non apparié de la couche 5 f, non liant, est faiblement affecté par la covalence partielle de la liaison uranium-halogène, essentiellement ionique. Lorsque le coordinaat est le carbone ou l'azote, on peut prévoir que la liaison est sensiblement plus covalente qu'avec le chlore, ainsi dans certains cas qu'avec le fluor et les énergies d'excitation correspondant à des "transferts de charge" dans les composés où l'uranium (IV) est coordonné au carbone ou à l'azote doivent être moins élevées.

On rencontre en fait dans les spectres électroniques des composés d'uranium (IV) des bandes de transfert de charge à partir de 22 000 à 25 000 cm^{-1} , c'est-à-dire vers la partie supérieure du spectre des transitions internes à la configuration 5 f², interdites d'après la règle de Laporte et, donnant lieu à des absorptions beaucoup moins intenses que les bandes de transfert de charges. Les deux électrons de la couche 5 f peuvent en première approximation être traités comme non liants, de la même façon que dans les composés isolants des terres rares. Bien entendu, une toute autre approche de la liaison chimique devrait être adoptée pour les composés conducteurs ou semi-conducteurs comme UC / 22 /, UTeS / 23 /, bien que les deux électrons de la couche 5 f restent assez bien localisés sur l'uranium comme le montrent les études magnétiques / 24 , 25 /.

Avec les composés où l'uranium est lié au carbone, la liaison peut être du type σ comme dans le tricyclopentadiénylphényléthynyl uranium (IV) / 26 /, du type π comme dans le tétrakis (2,5-diméthylpyrrolyl) uranium (IV) / 27 / ou le tétra-allyl uranium (IV) / 7 /.

III.2 - Stéréochimie en phase solide

Les composés de l'uranium (IV) dont nous avons souligné la variété, offrent en outre l'intérêt de présenter plusieurs types de coordinences, parfois de façon inattendue. Le rayon ionique relativement important de l'uranium (IV), 1,04 Å / 29 / favorise les coordinences élevées.

La coordinence 5 vient pourtant d'être mise en évidence pour le tétrakis (diéthylamido) uranium (IV) $U [N(C_2H_5)_2]_4$ par Reynolds et al. / 30 /. La radiocristallographie a en outre montré que ce composé est dimère en phase solide. Les deux atomes d'uranium sont à 4 \AA l'un de l'autre, sans qu'une interaction d'échange entre eux se manifeste. On ne connaît aucun autre composé d'uranium (IV) à coordinence 5.

La coordinence 6 qui se rencontre dans les complexes UX_6M_2 où X est un halogène et M un cation monovalent, n'est pas mentionnées pour les fluorocomplexes d'uranium (IV) dans l'article de revenue de Penneman et al. / 31 /, car la première synthèse d'un complexe de formule UF_6M_2 où $M = N(C_2H_5)_4$ / 32 / est récente, de même que celle des premiers complexes de l'ion hexaiodouranate (IV) / 33 /.

La coordinence 6 se rencontre aussi avec des composés comme le tétrachloro-bis (hexaméthylphosphoramide) uranium (IV) / 34 / ou le tétrachloro-bis (tri-isobutylphosphate) uranium (IV).

La coordinence 7, assez rare dans les composés des éléments de transition, est courante dans les composés des terres rares, comme $A-Nd_2O_3$ étudié dans le Chapitre IV. Avec l'uranium (IV), on la rencontre dans quelques composés fluorés K_3UF_7 , Rb_3UF_7 , Cs_3UF_7 / 35 /, ainsi que dans UBr_4 / 36 / et le chlorohexakis (triméthylphosphine oxide) uranium (IV) chlorure $UCl(OP(CH_3)_3)_6 Cl_3$ / 37 /. Le polyèdre de coordination est une bipyramide pentagonale pour UBr_4 et un octaèdre coiffé pour $UCl(tmpo)_6 Cl_3$.

a) Stéreochimie en coordinence 8 et rôle des électrons f

La coordinence 8 au contraire est répandue : l'uranium est coordonné à 8 fluors dans UF_4 , $LiUF_4$ et Rb_2UF_6 / 38 / à 8 oxygènes dans le sulfate hydraté $U(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ ainsi que dans les β -dicétonates d'uranium (tableau 1) comme le tétrakis-(acétylacétonato)-uranium (IV), en abrégé $U(acac)_4$ / 4 /, le tétrakis-

TABLEAU 1

Les β -dicétonates d'uranium (IV) $U(R-CO-CH-CO-R')_4$

Radical R	Radical R'	Symbole du coordonat	Structure cristalline du complexe
CH ₃	CH ₃	acac	réf. 4
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	dbm	réf. 3
C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	thd ou dpm	
CF ₃	C ₆ H ₅	tfba	réf. 86
C ₃ F ₇	C(CH ₃) ₃	fod	
CF ₃	OC ₂ H ₅	tfea	
CF ₃	C ₄ H ₃ S (2 isomères possibles)	tta	

(dibenzoylméthanato)-uranium (IV), en abrégé $U(dbm)_4$, ou le tétrakis-(trifluorobenzoylacétonato)-uranium (IV), en abrégé $U(tfba)_4$ (voir article ci-après, paragraphe III.3.c). Il est très probable que la coordinence est également 8 dans les autres β -dicétonates d'uranium (IV) comme le (2,2,6,6-tétraméthyle-3,5-heptanedionato)-uranium (IV) appelé aussi tétrakis-(dipivaloylméthanato)-uranium (IV) et noté $U(thd)_4$ ou $U(dmp)_4$ selon les auteurs / 39 , 40 , 41 /, le tétrakis-(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-diméthyl-octane-4,6-dionato)-uranium (IV) noté $U(fod)_4$ ou le tétrakis-(1,1,1-trifluoro-4-éthioxy-2,4-dionato)-uranium (IV) noté $U(tfea)_4$ (cf. Tableau 1).

Dans le bisphthalatocyaninato uranium (IV) et les octathiocyanatouranate (IV) de tétraéthylammonium et de césium / 42 /, l'uranium est coordonné à 8 azotes.

Les polyèdres de coordination peuvent être différents pour deux composés voisins : c'est un antiprisme archimédien déformé / 4 / pour $U(acac)_4$ (figure 2) et un "bis-disphénoïde" / 3 / (figure 3) ou dodécaèdre pour $U(tfba)_4$ et vraisemblablement pour $U(dbm)_4$: à la substitution du radical $-C_6H_5$ au radical $-CH_3$ aux extrémités du coordinat $R-CO-CH-CO-R$ correspond un autre arrangement des oxygènes cétoniques autour de l'uranium.

On rencontre peut-être un effet analogue avec les complexes de l'ion octathiocyanatouranate (IV) : les 8 azotes qui constituent un antiprisme dans le cas du complexe de césium / 42 /, seraient placés aux sommets d'un cube d'après Countryman et Mc Donald / 5 / dans le cas du complexe de tétraéthylammonium. Cette dernière conclusion doit cependant être accueillie avec des réserves dans la mesure où quatre des cinq groupes spatiaux compatibles avec les extinctions systématiques observées sont rejetés dès avant le raffinement de la structure.

Un argument théorique rend cette conclusion suspecte en coordinence 8, si l'on admet que les coordinats se repoussent mutuellement selon une loi de force en $\frac{1}{r^n}$ ($n > 1$) / 43 / (n prend en fait une valeur voisine de 7 pour des coor-

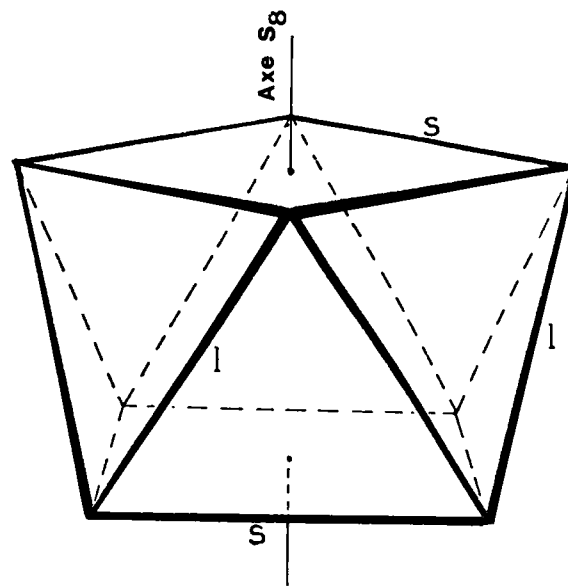


Fig.2 - L'ANTIPRISME REGULIER

Groupe de symétrie ponctuelle $D_{4d} - \bar{8}2m$

Les 16 arêtes se répartissent en 2 classes de 8

Ce groupe ponctuel n'étant un sous groupe d'aucun des 230 groupes spatiaux, le groupe de symétrie ponctuel *réel* est nécessairement un sous groupe de : D_{4d}

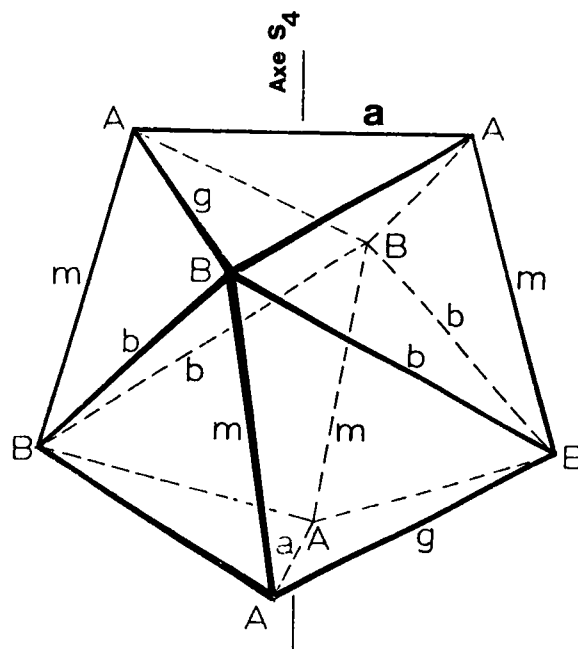


Fig. 3 - LE DODECAEDRE REGULIER

Groupe de symétrie ponctuelle $D_{2d} - \bar{4}2m$

Les 18 arêtes se répartissent en 4 classes :

$a(2)$, $b(4)$, $m(4)$ et $g(8)$

dinats à électrons s et p sur la couche de valence, cette valeur fut déduite il y a longtemps par Max Born / 44 , 45 / à partir de considérations thermodynamiques), le cube est toujours moins stable que l'antiprisme. La coordinence quasi-cubique se rencontre cependant dans le complexe PaF_8Na_3 dont la structure cristallographique a été déterminée par Brown, Easey et Rickard / 46 /. Le cube PaF_8^{---} se trouve aplati suivant un axe C_4 , de sorte que la symétrie ponctuelle est D_{4h} (groupe spatial D_{4h}^{17} comme pour la structure de $\text{U}(\text{NCS})_8 [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4$ publié par Countryman et Mc Donald / 5 /).

Les cations jouent donc certainement un rôle important en stabilisant la coordinence cubique de l'atome central de l'anion PaF_8^{---} et peut être $\text{U}(\text{NCS})_8^{----}$.

La coordinence cubique présente, par rapport aux coordinences anti-prismatique et dodécaédrique que l'on examine ensuite, la particularité de faire nécessairement intervenir les orbitales f dans la liaison métal-coordinat. En effet, dans un schéma d'orbitales moléculaires hybrides à liaison σ , l'une des huit combinaisons linéaires d'orbitales atomiques du métal central doit sous-tendre la représentation irréductible Γ_{2u} du groupe O_h comme le montre le Tableau 2 (tiré de la référence / 47 /). En tenant compte des représentations irréductibles associées aux autres orbitales σ , on montre que l'hybridation est du type sp^3d^3f ou sd^3f^4 . A chaque orbitale atomique correspondent deux orbitales moléculaires ; l'une, liante, apparentée aux orbitales des coordinats, l'autre, anti-liante, à caractère plutôt métallique. Les électrons non appariés se trouvent sur ces orbitales anti-liantes, et l'argument qualitatif ci-dessus montre que la liaison chimique doit avoir un effet sur leurs fonctions d'onde. Nous n'en avons cependant pas tenu compte dans notre article en III.4.b).

Hoard qui a publié les premières structures de complexes à coordinence 8, anti-prismatique pour TaF_8^{---} / 48 /, dodécaédrique pour $\text{Mo}(\text{CN})_8^{----}$ / 49 /, a comparé en détail l'anti-prisme et le dodécaèdre du point de vue de la minimisation de l'énergie du complexe / 43 /. Si les 8 coordinats se repoussent deux à deux suivant une loi en $\frac{1}{r^n}$, Hoard et Silverton / 43 / trouvent des énergies de répulsion

TABLEAU 2
Tables de réduction pour la coordinence 8
d'après J.C. Eisenstein (J. Chem. Phys., 25, 142 (1956))

Cube, Groupe O_h	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	T_{1u}	T_{2u}
s	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
p	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
d	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0
f	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1
σ	1	0	0	0	1	0	1	0	1	0
π	0	0	1	1	1	0	0	1	1	1

Anti-prisme, Groupe D_{4d}	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2	E_3
s	1	0	0	0	0	0	0
p	0	0	0	1	1	0	0
d	1	0	0	0	0	1	1
f	0	0	0	1	1	1	1
σ	1	0	0	1	1	1	1
π	1	1	1	1	2	2	2

Dodécaèdre, Groupe D_{2d}	A_1	A_2	B_1	B_2	E
s	1	0	0	0	0
p	0	0	0	1	1
d	1	0	1	1	1
f	1	1	0	1	2
σ	2	0	0	2	2
π	2	2	2	2	4

Ces tables fournissent aussi les représentations irréductibles associées aux modes vibrationnels d'élongation (cf. liaisons σ) ou de pincement (cf. liaisons π) à condition d'enlever une fois les représentations correspondant à une rotation moléculaire d'ensemble (T_{1g} pour le groupe O_h , $A_2 + A_3$ pour le groupe D_{4d} et $A_2 + E$ pour le groupe D_{2d}).

égales pour les deux polyèdres si $n = 6$, et une énergie de répulsion plus basse de 0,6 % dans le cas de l'antiprisme si $n = 7$.

Dans le cas d'un anion ou d'un cation complexe, on suppose que la charge électrique se répartit entre les coordinats, et l'on ajoute à l'énergie du complexe des termes de répulsion coulombienne entre les coordinats. Pour une même distance atome central-coordiat, les énergies coulombienne de l'antiprisme et du dodécaèdre ne diffèrent que de 0,083 % / 43 /.

Des différences d'énergie aussi faibles, qu'il s'agisse du terme de répulsion de Born ou du terme de répulsion coulombienne, expliquent fort bien que les deux structures antiprisme et dodécaèdre se rencontrent dans des complexes bidentés voisins comme $U(acac)_4$ et $U(dbm)_4$; elles expliquent aussi fort bien la stéréolabilité en solution (vide infra). Duffey a montré que l'hybridation sp^3d^4 conduisait dans le cas de l'antiprisme / 50 / à un angle θ entre l'axe C_4 et les directions de densité électronique maxima valant $57^\circ 35'$ en accord presque parfait avec la valeur résultant de la minimisation de l'énergie, $\theta = 57,3^\circ$ / 43 /.

L'hybridation p^3d^5 au contraire / 50 / est compatible avec deux valeurs de l'angle θ : $66^\circ 49'$ et $44^\circ 33'$. Ces deux valeurs sont assez différentes de celles correspondant au minimum d'énergie ($57,3^\circ$), et à des sphères dures ($59,25^\circ$) / 43 /. Nous pouvons en conclure que dans le cas d'un antiprisme, les orbitales de valence de l'atome central s'hybrident suivant un schéma proche de sp^3d^4 . A l'aide d'une des tables de réduction de Eisenstein / 47 /, reproduite sur le Tableau 2, on montre qu'il ne peut y avoir aucune contribution à l'hybridation de la configuration hybride sp^2d^5 ; mais les hybridations sd^4f^3 ou sp^3f^4 par exemple, non exclues par la théorie des groupes, contribuent de façon très limitée à l'hybridation réelle.

Dans le cas du dodécaèdre / 51 , 52 /, l'hybridation sp^3d^4 conduit à des angles θ_A et θ_B entre l'axe de symétrie S_4 et les directions de densité électronique maxima de $34^\circ 33'$ et $72^\circ 47'$ respectivement, alors que la minimisation de l'énergie de répulsion des coordinats donne $\theta_A = 35,2^\circ$ et $\theta_B = 73,5^\circ$ / 43 /.

Aucune contribution des hybridations sp^2d^5 ou p^3d^5 n'est possible en symétrie D_{2d} comme le montre la table de réduction correspondante publiée par Eisenstein (réf. / 84 /, Tableau XXV).

Il est vraisemblable que l'hybridation sp^3d^4 qui rend compte de façon satisfaisante des angles entre l'axe de symétrie et les liaisons prévaut là encore.

Dans les deux cas, il reste donc une orbitale d (une orbitale $6d$ dans le cas de l'uranium) de basse énergie, qui est vacante puisque les deux électrons non appariés de l'uranium (IV) sont sur la couche 5 f. Aussi Johnson et Larsen / 53 / en avaient-ils conclu que cette orbitale peut contribuer à la labilité du tétra (oxalato) uranium (IV) en solution. Cette remarque implique évidemment l'existence d'une neuvième coordinence possible, occupée ou non, sur laquelle nous revenons plus loin (paragraphe III.2.b).

Dans le cas des coordinats bidentés, la distance entre les deux atomes liés au métal d'un même coordiat est fixée à quelques pour cent près par la nature de ce coordiat. La répartition des atomes premiers voisins coordonnés à l'uranium doit donc être compatible avec ces distances. Hoard et Silverton / 43 / ont donc classé les stéréoisomères possibles pour un complexe de coordinence 8 de formule $M(X_2)_4$ où XX est un coordiat bidenté. Notre Tableau 3 reproduit leur Tableau II. Dans la nomenclature utilisée, on spécifie les types d'arête "couverts" par chacun des quatre coordinats bidentés. Observant que les 4 arêtes "pontées" doivent être très sensiblement égales à la distance $X-X$, donc égales entre elles, Hoard et Silverton remarquent que les arêtes de type a et b du dodécaèdre, dont le rapport 0,785 est sensiblement différent de 1, ne peuvent être "pontées" simultanément. Les types VII et IX sont donc pratiquement exclus.

Des considérations de symétrie les amènent à prédire que l'énergie minimale n'est jamais obtenue pour les types hybrides III (antiprisme) ou VIII (dodécaèdre). Finalement, les seuls stéréoisomères susceptibles d'être rencontrés sont du type I, II, IV, V ou VI (Tableau 3).

TABLEAU 3

Stéreoisomères de la classe $M(X_2)_4$

(adapté d'après J. L. Hoard et J. V. Silverton, Inorg. Chem., 2, 235 (1963))

Type	Nomenclature	Symétrie	Activité optique	
- Antiprisme				
I	IIII	D_4-422		pratiquement exclu
II	ssss	D_2-222		
III	IIss	C_2-2		
- Dodécaèdre				
IV	mmmm	$D_{2d}-\bar{4}2 m$		
V	gggg	$S_4-\bar{4}$		
VI	gggg	D_2-222	actif	
VII	aabb	D_2-222	actif	pratiquement exclu
VIII	mmgg	C_2-2	actif	pratiquement exclu
IX	abmg	C_1-1	actif	pratiquement exclu

La prise en considération de la distance uranium-oxygène, qui vaut en moyenne $2,31 \text{ \AA}^{(+)}$ dans le cas de $\text{U}(\text{acac})_4$ / 4 / donne $s = 2,75 \text{ \AA}$ et $\ell = 2,91 \text{ \AA}$ dans le cas de l'anti-prisme le plus favorable énergétiquement, $a = m = 2,70 \text{ \AA}$, $g = 2,86 \text{ \AA}$, $b = 3,44 \text{ \AA}$ dans le cas du dodécaèdre le plus favorable énergétiquement. Comme d'autre part la distance entre les deux oxygènes d'un même ligand acétylacétone / 4 / vaut environ $2,75 \text{ \AA}^{(+)}$ le stéréoisomère "adopté" par $\text{U}(\text{acac})_4$ ne peut être que du type II (ssss) ou IV (mmmm) ; l'étude détaillée faite par Titze / 4 / montre qu'il est du type II (antiprisme).

Les monocristaux de $\text{U}(\text{tfba})_4$ que nous avons obtenus par cristallisation lente dans CCl_3D , ont permis à Madame Charpin / 54 /, d'établir que la maille est quadratique, et le groupe spatial $[4_1/a] \equiv C_{4h}^6$ (paramètres du réseau $a = 17,87 \pm 0,06 \text{ \AA}$; $b = 12,82 \pm 0,05 \text{ \AA}$). L'uranium y occupe un site $4a$ ou $4b$ dont le groupe de symétrie est $\bar{4} \equiv S_4$. D'après la classification de Hoard et Silverton, le polyèdre de coordination de l'uranium dans $\text{U}(\text{tfba})_4$ est donc un dodécaèdre de type V (gggg). Plus récemment, la détermination de la structure tridimensionnelle de ce composé / 55 / nous a permis de préciser la forme de ce polyèdre et de comparer les paramètres $\frac{R_A}{R_B}$, θ_A et θ_B qui en définissent la forme aux paramètres calculés par Hoard et Silverton dans deux hypothèses un peu différentes :

- 1) cohésion par attraction coulombienne entre sphères dures,
- 2) cohésion par attraction coulombienne avec répulsion de Born (vide supra).

Le Tableau 4 montre que le modèle des sphères dures est plus proche de la réalité que le modèle avec répulsion de Born. Les angles θ_A et θ_B ne sont pas situés entre les valeurs correspondant à ces deux modèles, mais au-delà. Il faut sans doute y voir un effet de chélation qu'il n'était pas possible de prendre en compte dans les deux modèles.

(+) Sur le tableau 2, page 408, de la publication de Titze, il faut corriger l'ordonnée réduite de l'uranium qui vaut 0,9324, exactement comme dans le tétrakis-(acétyl-acétonato)-cérium (IV) isostructural, également étudié par Titze.

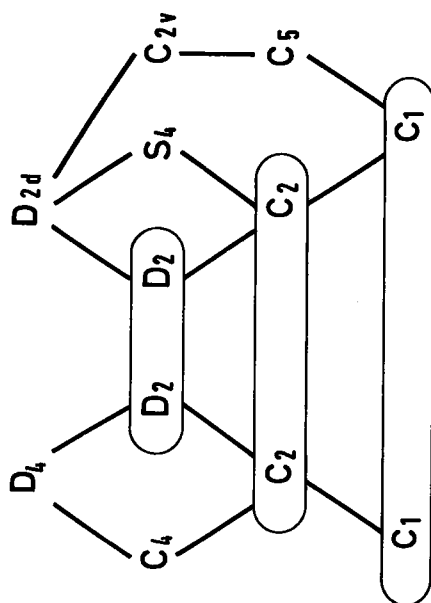
TABLEAU 4

Comparaison entre les paramètres des dodécaèdres prévus
et observés dans $U (tfba)_4$

	Modèle des sphères dures	Modèle avec minimisation de la somme de l'énergie de répulsion de Born et de l'énergie coulombienne	$U (tfba)_4$
$\frac{R_A}{R_B}$	1,0	1,03	1,0137
θ_A	36,9 degrés	35,2 degrés	37,8 degrés
θ_B	69,5 degrés	73,5 degrés	67,9 degrés
Angle d'écart à la symétrie D_{2d}	0	0	3,0 degrés

ANTIPRISME

DODECAEDRE



**Fig. 5 - CORRELATION ENTRE LE POLYEDRE DE COORDINATION
ET LE GROUPE DE SYMETRIE PONCTUELLE**

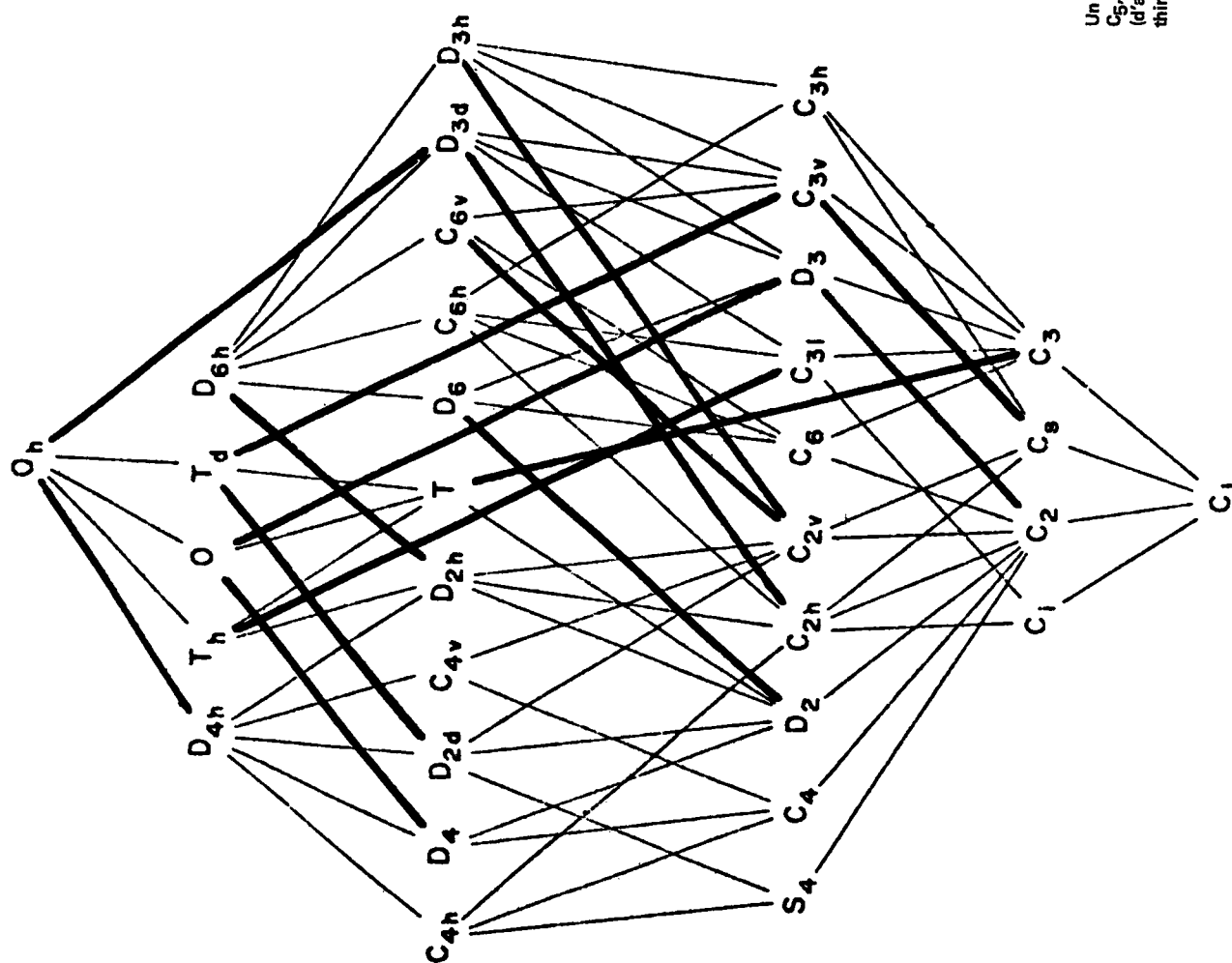


Fig. 4 - RELATIONS D'ORDRE 32 GROUPE PONCTUELS

Lorsque la symétrie ponctuelle est basse, on ne peut pas rattacher a priori le polyèdre de coordination de l'uranium à une des catégories de Hoard et Silverton (Tableau 3). Cette situation se présente, par exemple, avec $U(fod)_4$; les monocristaux que nous avons obtenus par lente recristallisation dans l'alcool tertiobutylique ont permis à Madame Charpin / 54 / de déterminer le groupe spatial $P 21/c \equiv C_{2h}^5$. L'uranium ne peut occuper qu'un site général C_1 sans aucun élément de symétrie, car le groupe de symétrie $C_1 \equiv S_2$ des sites particuliers pour le groupe C_{2h}^5 n'est un sous-groupe ni de D_4 ni de D_{2d} (figure 4). Si le groupe de symétrie du site occupé par l'uranium est D_2 ou C_2 , on ne peut pas davantage en déduire le type du polyèdre de coordination, qui peut être intermédiaire entre l'anti-prisme archimédien (régulier) et le dodécaèdre " D_{2d} " : cet "hybride" se rencontre avec le tétrakis-(acétylacétonato)-zirconium (IV) dont la structure a été établie par Silverton et Hoard / 56 / (cf. figure 5).

Bien que Wolf et Bärnighausen aient proposé la coordinence dodécaédrique pour $U(dbm)_4$, ils avaient souligné / 3 / que des conclusions plus précises sur le polyèdre de coordination ne pourraient être obtenues qu'en utilisant toute la puissance des méthodes radiocristallographiques tridimensionnelles. Il faudra donc attendre une détermination complète de la structure de $U(dbm)_4$ pour pouvoir apprécier - par comparaison entre $U(dbm)_4$ et $U(tfba)_4$ qui ne diffèrent que par le radical R' placé à une extrémité du coordinaat $C_6H_5-CO-CH-CO-R'$ - l'effet de l'asymétrie des coordinaats sur la géométrie du polyèdre de coordination. De même, il serait intéressant de corrélér la géométrie du polyèdre de coordination avec l'encombrement stérique du radical R placé aux deux extrémités de chaque coordinaat, en comparant $U(acac)_4$, $U(dbm)_4$ et $U(dpm)_4$.

Depuis la mise en évidence des espèces $Mo(NC)_8$ et TaF_8 par radiocristallographie, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont donc été publiées sur la coordinence 8, rare pour les éléments de transition, et pour les terres rares, mais fréquente pour les complexes d'uranium. A l'encontre de la coordinence 6, presque toujours octaédrique, la coordinence 8 permet l'existence d'un grand nombre

de polyèdres de coordination d'énergies très voisines, favorable à une grande facilité de réarrangement intramoléculaire (stéréolabilité). Ces réarrangements bien étudiés / 57 / en coordinence 5 à propos des composés du phosphore (mécanisme de Berry) sont presque inexplorés en coordinence 8.

b) Coordinences 9, 10 et au-delà

Nous avons vu ci-dessus que l'existence d'une neuvième coordinence était prévue à partir de la labilité en solution. La coordinence 9 s'observe effectivement dans un certain nombre de complexes fluorés comme LiUF_5 / 14 /, K_2UF_6 / 16 /, KU_2F_9 / 17 / ou $\text{CsU}_6\text{F}_{25}$ / 18 /.

Aucune donnée cristallographique n'est disponible concernant les adduits de $\text{U}(\text{tbfa})_4$ ou $\text{U}(\text{fod})_4$. L'observation d'un déplacement chimique paramagnétique (vide infra, notre article paragraphe III.3.c) pour les protons des bases de Lewis mises en solution avec $\text{U}(\text{tbfa})_4$ démontre cependant l'existence d'une liaison chimique de ce complexe avec la pyridine ou un alcool (dont les molécules s'échangent entre la forme complexée et la forme libre).

L'analogie des spectres d'absorption visible de l'uranium (IV) dans KU_2F_9 et dans une solution aqueuse / 58 / de perchlorate d'uranium suggère également une coordinence 9 pour l'uranium en solution aqueuse.

A partir de la coordinence 10, et pour des composés à liaison covalente, les orbitales f de l'uranium interviennent nécessairement dans la liaison chimique, puisqu'on ne peut construire plus de 9 orbitales hybrides à partir des orbitales s, p et d (hybridation sp^3d^5). La coordinence 10 se rencontre dans l'acétate d'uranium (IV) $\text{U}(\text{OCOCH}_3)_4$ / 59 / où chaque uranium est lié aux deux oxygènes de deux ions acétate ainsi qu'à un seul oxygène de six autres ions acétate. Le polyèdre de coordination est un antiprisme à faces carrées centrées. Tous les oxygènes ne sont pas à la même distance de l'uranium ; huit sont à des distances comprises entre 2,49 et 2,55 Å.

et deux à une distance $2,80 \text{ \AA}$. Ces deux derniers atomes, bien que sensiblement plus loin de l'uranium que les huit premiers, sont beaucoup plus près de l'uranium que tous les autres atomes du réseau : c'est en ce sens que l'on peut parler d'une coordinence 10.

Les coordinences plus élevées se rencontrent enfin dans les borhydrides. Dans le borhydride de zirconium $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ / 60 / ou de hafnium $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ / 61 / qui ont servi de matrice pour une étude spectroscopique détaillée du borhydride d'uranium (IV), la coordinence est 12. Dans la structure de $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$, les quatre groupes BH_4 sont liés au métal central par trois hydrogènes chacun (liaison hydrogène). Un atome d'hydrogène de chaque groupe BH_4 est placé de l'autre côté du bore par rapport à l'uranium.

Dans $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ / 62 / la coordinence est 14, chaque uranium étant entouré de six groupes BH_4 dont quatre sont liés par deux atomes d'hydrogène et les deux autres par trois atomes d'hydrogène. Les quatre premiers "partagés" entre uraniums voisins confèrent au cristal d'après Bernstein et al., une structure polymérique en hélice / 62 /. Bernstein et al. décrivent le polyèdre de coordination de l'uranium comme un anti-prisme hexagonal bicoiffé (sur chaque face hexagonale).

De telles structures caractérisées chimiquement par le rôle essentiel de la liaison hydrogène sont probablement spécifiques des borhydrides.

c) Les composés polyhapto

Il existe une toute autre catégorie de composés de l'uranium (IV) où la liaison n'est pas du type σ ou π au sens habituel (liaison σ à symétrie axiale autour de l'axe métal-atome coordonnée, liaison π avec changement de signe de l'amplitude de la fonction d'onde par rotation de 180° autour de l'axe métal-atome coordonné). Dans les composés polyhapto, les orbitales du métal central s'hybrident avec les orbitales π d'un coordonné aromatique, le symbole π signifiant cette fois que la fonction d'onde change de signe de part et d'autre du noyau aromatique. Le métal

n'est alors pas coordonné à tel ou tel atome, mais au coordinaat aromatique tout entier. Des composés de ce genre existent avec les éléments à électrons d non appariés : tels le ferrocène $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, le nickelocène $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ou le ruthénocène $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Etant donné leur structure moléculaire, ces composés ont mérité le nom de "sandwich".

Les complexes de l'uranium (IV) dérivés du radical cyclopentadiényle n'ont pas la structure "sandwich", mais une structure tétraédrique. La radiocristallographie a montré que les cyclopentadiényles sont plans, et que la distance uranium-carbone est de l'ordre de 2,75 Å pour la liaison pentahepto, dans $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ / 9 / (figure 6) comme dans les complexes halogénosubstitués : $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}$ / 63 / , $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{F}$ / 64 / , et les dérivés du cyclopentadiényle substitué : le tris (benzyl-cyclopentadiényle) chlorouranium (IV) $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ / 65 / et le tri-indénylechlorouranium (IV) $\text{U}(\text{C}_9\text{H}_7)_3\text{Cl}$ / 66 / (figure 7).

Les trois carbones du radical indényle non liés au cycle benzénique de l'indényle sont plus près de l'uranium que les deux autres carbones du cycle pentagonal de l'indényle de 0,12 Å en moyenne ; cette différence résulte de l'encombrement des cycles benzéniques des indényles et ne remet pas en cause le caractère pentahapto de la liaison chimique.

Les besoins de la séparation isotopique de l'uranium avaient longtemps fait rechercher la synthèse de complexes présumés volatils / 68 / comme $\text{U}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Cette synthèse n'a jamais été réalisée, et l'existence d'une liaison σ entre le carbone et l'uranium avait pu être mise en doute. La radiocristallographie d'un autre composé de formule générale $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{R}$ où R est le radical phényléthynyle / 67 / $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} -$ a permis de mettre en évidence cette liaison σ , plus courte que la liaison polyhapto : $d(\text{U}-\text{C}) = 2,33 \text{ Å}$.

Dans le para-méthylebenzyle-tri (cyclopentadiényle) uranium (IV) (figure 8), la liaison σ uranium-carbone (du benzyle) est notablement plus longue

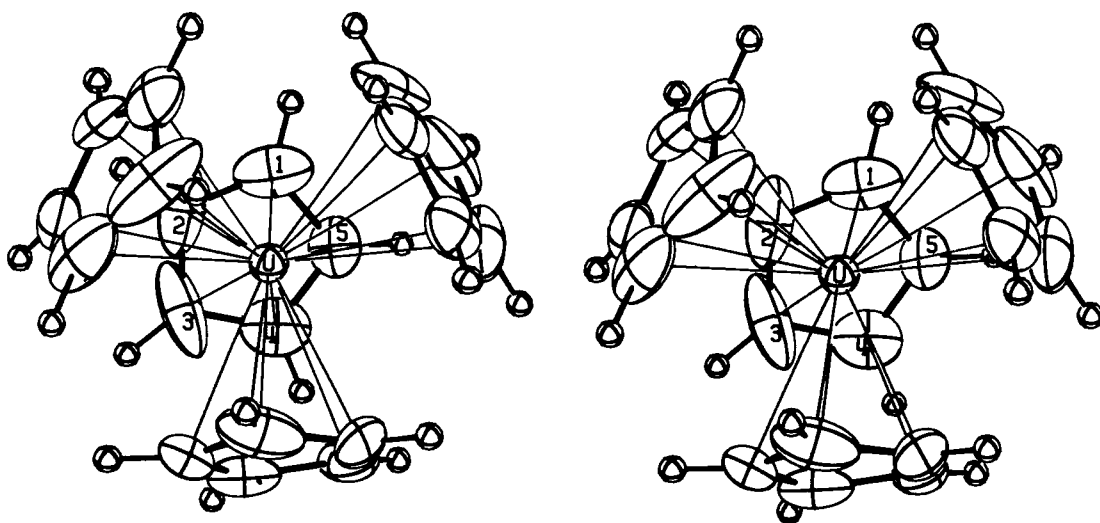


FIG. 6 VUE STEREOSCOPIQUE D'UNE MOLECULE DE $U(C_5H_5)_4$

d'après J.H. BURNS (J. Organometal. Chem., 69 , 225 (1974)

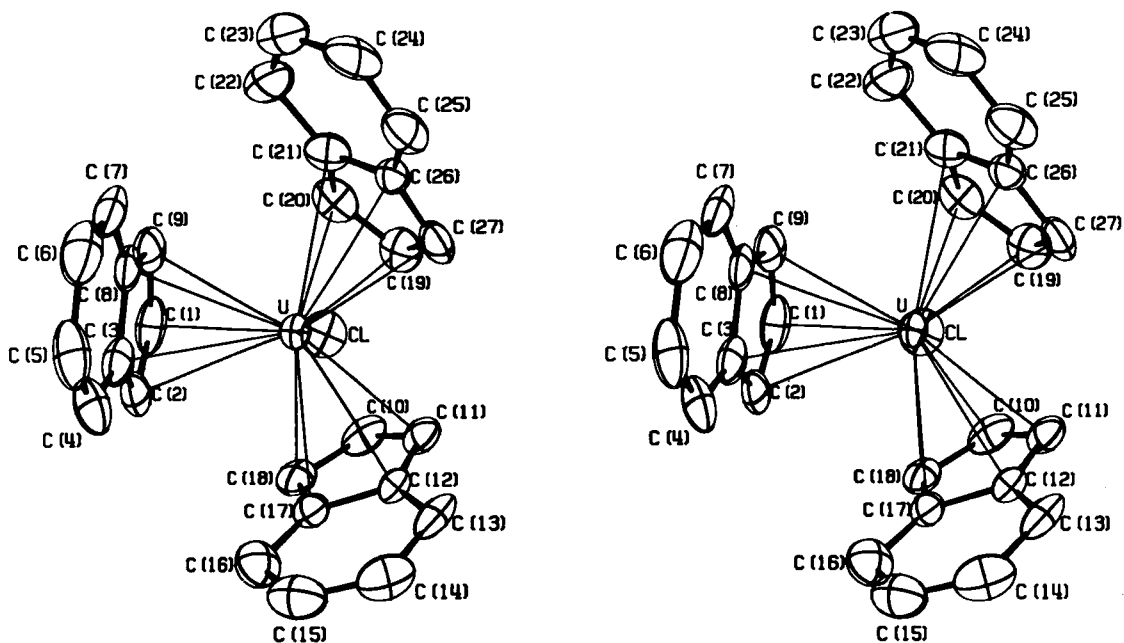


FIG. 7 VUE STEREOSCOPIQUE D'UNE MOLECULE DE $U(C_9H_7)_3Cl$

d'après J.H. BURNS et P.G. LAUBEREAU (Inorg. Chem. , 10 , 2789 (1971)

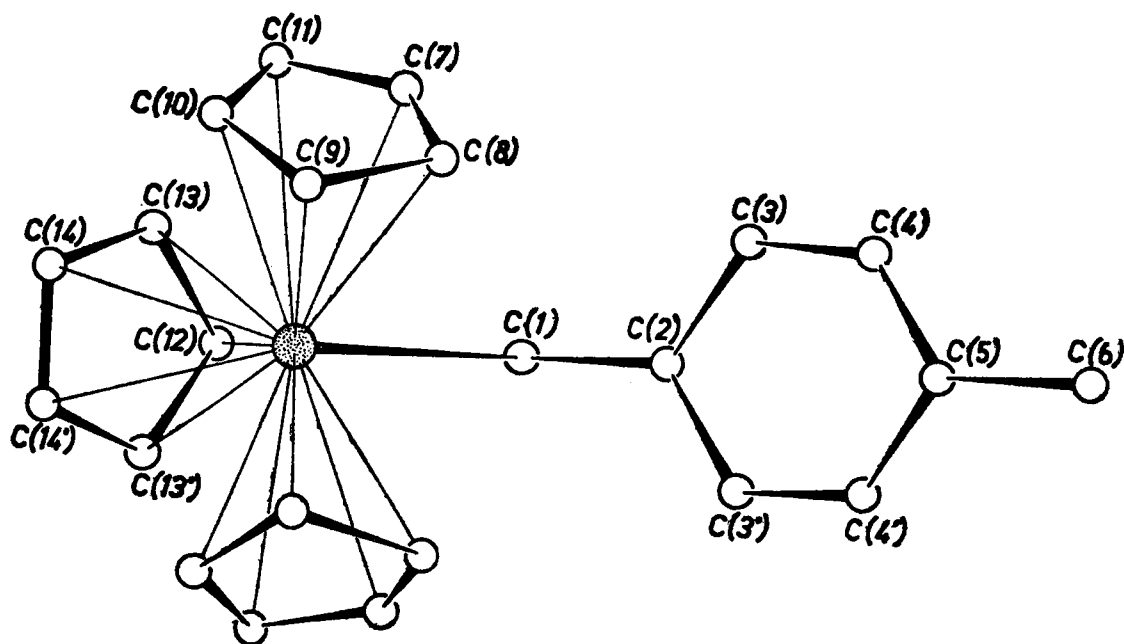


FIG. 8 LE SQUELETTE CARBONE DE LA MOLECULE : $U(C_5H_5)_3(p-CH_3-C_6H_4CH_2)$
(d'après G.PEREGRINO , M.CESARI , F.FARINA , G.LUGLI , Gazz. Chim. Ital., 105, 643 (1975))

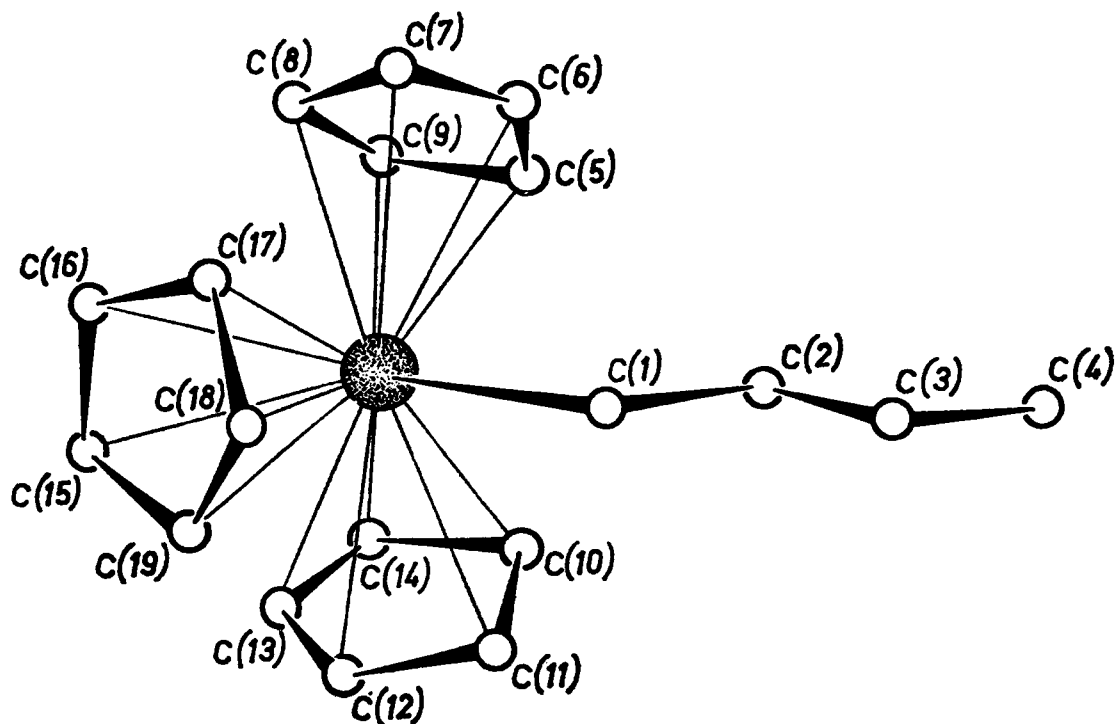


FIG. 9 LE SQUELETTE CARBONE DE LA MOLECULE : $U(C_5H_5)_3(n-C_4H_9)$
(d'après G.PEREGRINO , M.CESARI , F.FARINA , G.LUGLI , Gazz. Chim. Ital., 105, 643 (1975))

$d(U-C) = 2,553 \text{ \AA} / 68 /$; dans le n-butyle-tri (cyclopentadiényle) uranium (IV) elle prend la valeur intermédiaire $d(U-C) = 2,425 \text{ \AA} / 68 /$ (figure 9).

Lugli et al. / 68 / expliquent ces différences de longueur de liaison, d'une part, par le caractère partiellement ionique de la liaison U-C, plus marqué pour le dérivé du paraméthylebenzyle que pour le dérivé du n-butyle, d'autre part, par une hybridation sp et non sp^3 du carbone lié à l'uranium dans le dérivé du phényl-éthynyle.

Les coordinats à liaison pentahepto que nous avons mentionnés sont tous dérivés du cyclopentadiényle, et les plus proches voisins sont les atomes de carbone. L'anion (3)-1,2-dicarbolyle $C_2B_9H_{11}^{--}$ se coordonne aussi à l'uranium (IV) par liaison pentahapto et forme l'anion $U(C_2B_9H_{11})_2Cl_2^{--}$. Dans ce coordiat de forme icosaédrique / 12 /, ayant approximativement la symétrie C_{5v} , le cycle des cinq atomes proches voisins de l'uranium comprend deux carbones et trois bores (figure 10). La distance de liaison uranium-carbone ou uranium-bore $2,73 \text{ \AA}$ est quasiment la même que dans $U(C_5H_5)_4$ et ses dérivés.

Alors que dans tous les composés ci-dessus, l'uranium est placé au centre d'un tétraèdre et que la liaison est du type pentahapto reliant un atome d'uranium à un cycle pentagonal, dans l'autre famille de composés polyhapto, l'uranium est placé en "sandwich" entre deux coordinats cyclooctatétraényle éventuellement substitués. L'uranocène $U(C_8H_8)_2$ synthétisé par Streitwieser et Muller-Westerhoff / 69 /, plus que le tétra (cyclopentadiényle) uranium est donc l'analogue (figure 11) des métallocènes $M(C_5H_5)_2$ dérivés des éléments à électrons 3d, 4d ou 5d.

Ces structures cristallines ont été déterminées pour $U(C_8H_8)_2$ / 70, 71 /, et ses dérivés $U(C_8H_4-(CH_3)_4)_2$ / 72 / et $U(C_8H_4(C_6H_5)_4)_2$ / 73 /. La distance uranium-carbone y est notablement plus courte que dans $U(C_5H_5)_4$: $2,66 \text{ \AA}$ indiquant des composés plus covalents, grâce à la participation des orbitales 5f de l'uranium à la liaison.

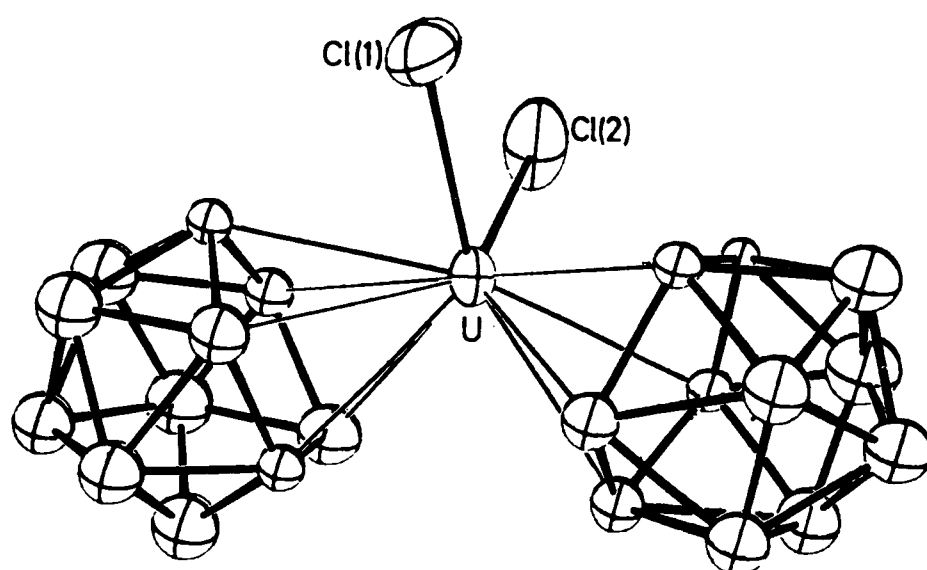


FIG. 10 STRUCTURE MOLECULAIRE DU :
bis (η^5 - (3) - 1,2 - dicarbollyl) dichlorouranium (IV) dianion $[U(C_2B_9H_{11})_2 Cl_2]^{--}$
d'après F.R. FRONCZEK , G.W. HALSTEAD et K.N. RAYMOND , J.Chem. Soc., Chem. Comm., 279 (1976)

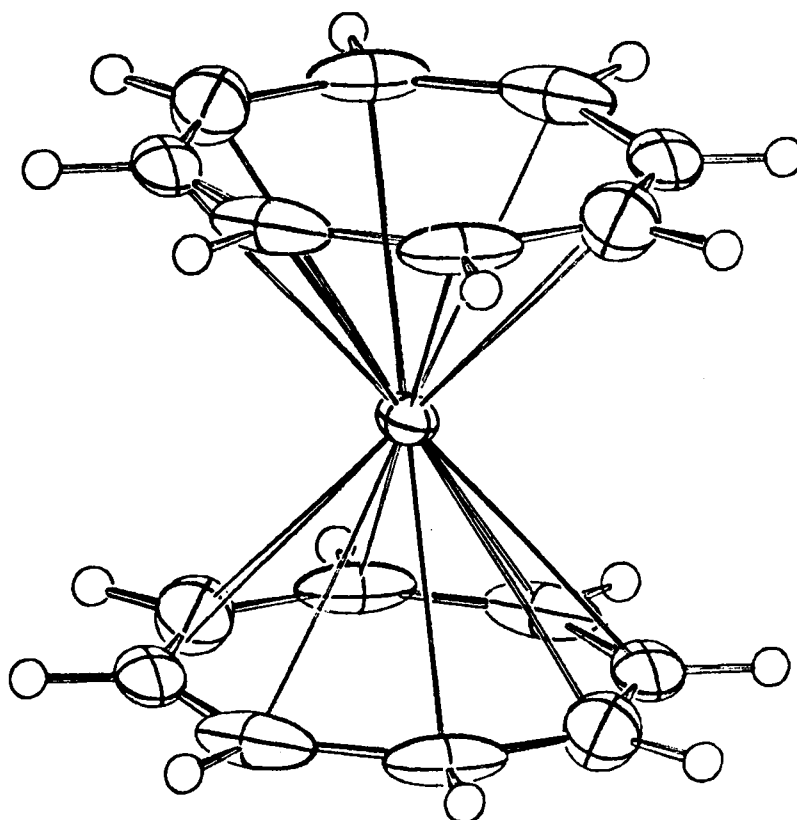


FIG. 11 STRUCTURE MOLECULAIRE DE L URANOCENE $U(C_8H_8)_2$
(d'après A.ZALKIN et K.N. RAYMOND , J. Amer. Chem. Soc., 91, 5667 (1969)

III.3 - Stéréochimie en solution et labilité - Cas de $U(tfba)_4$

a) Introduction : Phénomènes dynamiques et informations spectroscopiques

La stéréochimie en phase solide pouvait être étudiée de façon précise par radiocristallographie. En solution, au contraire, les moyens d'investigation sont nécessairement plus indirects. On peut s'aider des spectres vibrationnels (cf. par exemple $U(NCS)_8$, paragraphe III.4) pour établir la symétrie ponctuelle, et des intensités des spectres d'absorption électroniques pour déterminer en particulier si l'inversion est un élément de symétrie.

La résonance magnétique des noyaux d'atomes faisant partie des coordinats est susceptible d'indiquer si les noyaux sont équivalents ou non, et par conséquent, de renseigner sur la symétrie ponctuelle. En présence de phénomènes dynamiques, les spectres dépendent de leur vitesse relativement à la fréquence de précession des spins nucléaires.

On ne doit, en effet, pas perdre de vue que la différence d'énergie entre deux arrangements différents de 8 ou 9 atomes ou coordinats autour d'un ion central peut être très faible, et plus spécifiquement qu'il existe des "trajectoires" à énergie constante / 74 / faisant passer de l'une à l'autre coordinence, par exemple d'un anti-prisme à un dodécaèdre. Il est donc a priori vraisemblable que des réarrangements intramoléculaires ont lieu en solution, plus ou moins gênés dans le cas de coordinats bidentés, ou de groupements fonctionnels avec encombrement stérique.

b) Coordinence et labilité dans $U(tfba)_4$

Dans le cas du complexe $U(tfba)_4$, à coordinence dodécaédrique (symétrie S_4) en phase solide (vide supra, paragraphe III.2.a), la résonance magnétique du proton de solutions permet de mettre en évidence la formation d'adduit avec diverses bases de Lewis. Comme les positions des raies de résonance du coordinaat ne dépendent

pas de la présence d'aduit, les coordinats (tfba) restent liés à l'uranium. La base de Lewis est donc liée au complexe par une neuvième coordinence de l'uranium. Comme les raies des protons du coordinat ne sont pas multipliées en présence d'aduit, on doit admettre que la base de Lewis tourne ou change de site par échange assez vite pour maintenir l'équivalence entre les protons homologues des quatre coordinats tfba. Les coordinences dodécaédrique et antiprismatique sont l'une et l'autre compatibles avec cette observation ; le polyèdre de coordination moyen (dans le temps) possède un axe de symétrie C_4 ou S_4 , et appartient donc à l'une des classes I, IV ou V de Hoard et Silverton (Tableau 1).

Aucun aduit n'a pu être isolé à l'état solide sous forme cristalline, et l'on ne dispose donc d'aucune donnée cristallographique sur les aduits.

La formation d'aduits a été obtenue avec un autre β -dicétonate d'uranium (IV), $U(fod)_4$ (cf. Tableau 1), mais non avec $U(dpm)_4$ alors que les chélates homologues de terres rares $Ln(dpm)_3$ (où $Ln = Pr, Eu, Yb$) sont de bons réactifs conformationnels. Dans le cas de l'uranium, il semble donc que la présence d'un groupement fluoré à une extrémité du coordinat, augmentant la population électronique sur cette extrémité, et la diminuant sur oxygènes cétoniques, soit nécessaire pour que le β -dicétonate d'uranium se comporte comme un acide de Lewis suffisamment accepteur d'électrons (ou donneur de protons). Le radical fluoré de la β -dicétone déstabilise un peu la liaison uranium-coordinat ; l'échec de toutes les tentatives de synthèse de β -dicétonates d'uranium (IV) où les deux groupements R et R' (voir Tableau 1) sont fluorés, semble indiquer qu'une des liaisons uranium-oxygène doit être plus stable que d'autre dans le cas d'un réactif conformationnel

La différence des longueurs de liaison uranium-oxygène est pourtant faible dans $U(tfba)_4$ solide / 55 / (2,348 et 2,380 Å) mais il n'en serait probablement pas de même dans un aduit.

J.C.S. CHEM. COMM., 3 (1974).

Un réactif de déplacement chimique nouveau et efficace :

le tétrakis-(1,1,1-trifluoro-4-phénylbutane-2,4-dionato)-uranium

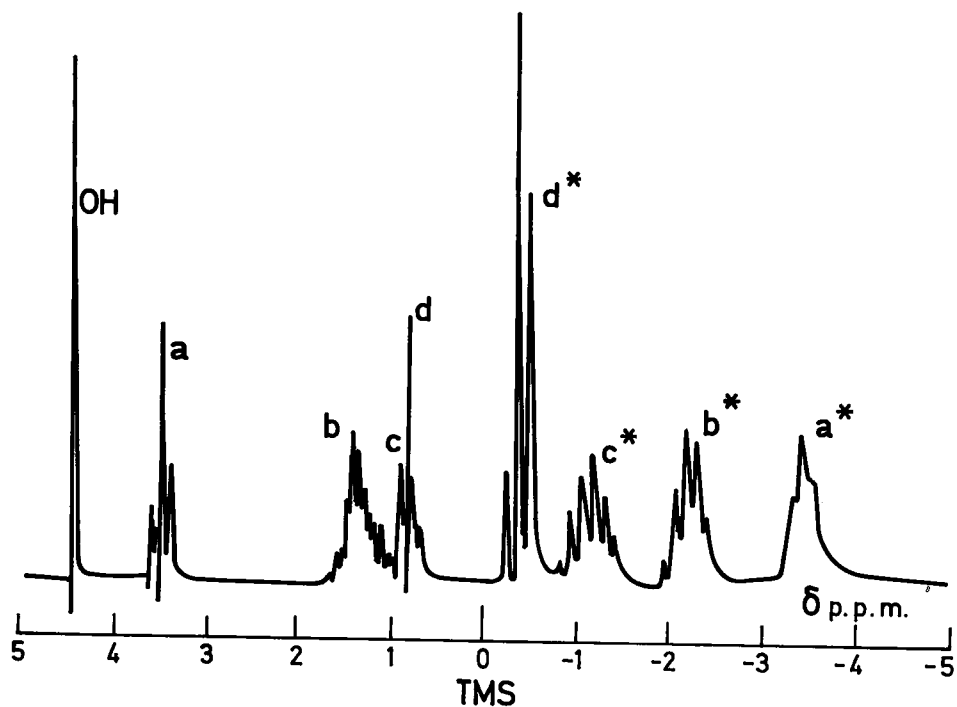
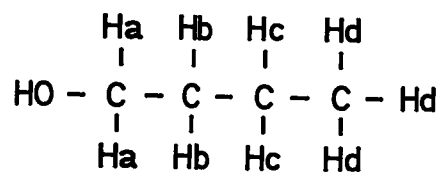
par Gérard Folcher, Jacques Paris, Pierre Plurien, Paul Rigny et Edgar Soulié. (Division de Chimie, C.E.N. Saclay, B.P. 2, 91190 - Gif-sur-Yvette, France).

Résumé

Le chélate d'uranium figurant dans le titre, noté $U(tfba)_4$, peut être utilisé comme un réactif de déplacement chimique en résonance magnétique nucléaire.

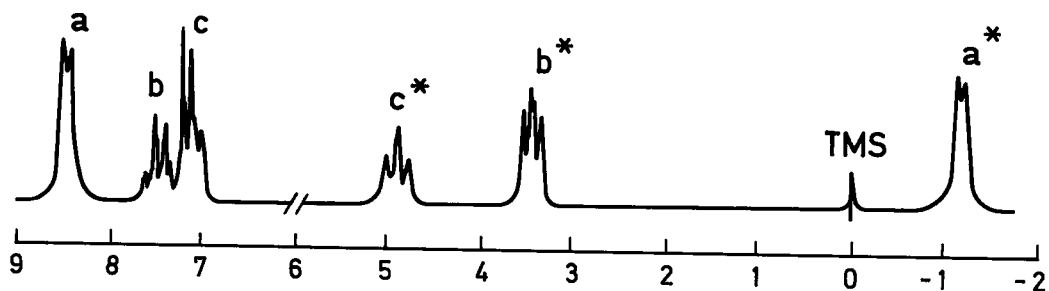
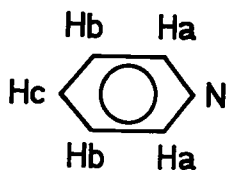
Les chélates de terre rare tels que $Ln(dpm)_3$ / 1 / (dpm = dipivaloyl-méthanato ; $Ln = Eu, Pr$ ou parfois Y), employés pour augmenter la résolution des spectres de RMN de substrats ajoutés, ont récemment suscité un grand intérêt (voir la référence 2 pour les applications aux résonances de 1H , la référence 3 pour ^{13}C , et la référence 4 pour ^{14}N). Leur intérêt est dû à leur aptitude à former un adduit avec le substrat, à l'importance du déplacement isotrope induit par le moment magnétique électronique de l'ion de terre rare, et à l'élargissement très limité des raies du substrat induit par ce moment, une caractéristique tout à fait inhabituelle pour de nombreux complexes paramagnétiques / 5 /. L'origine et le calcul / 6 / du déplacement isotrope, et sa variation thermique / 7 / ont été le sujet de controverse.

Nous rapportons ici que $U(tfba)_4$ forme des adduits avec toute une gamme de bases de Lewis et peut servir comme réactif de déplacement chimique remplaçant les chélates de terres rares habituels. Il a été préparé par extraction de $U(IV)$ dans une solution aqueuse de HCl à un pH voisin de 1, par une solution de la 1,1,1-trifluoro-4-phénylbutane-2,4-dione ($tfbaH$) dans CCl_4 .



SPECTRES DE RMN DU PROTON A 60 MHz - T = 305 K

Les multiplets a, b, c, d, se rapportent à l'alcool butylique pur - Les multiplets a* b* c* d* se rapportent à l'alcool butylique en présence de U (t.f.b.a.)₄ [U (t.f.b.a.)₄] / [C₄H₁₀O] = 0,5



SPECTRES DE RMN DU PROTON A 60 MHz - T = 305 K

Les multiplets a, b, c, se rapportent à la pyridine pure - Les multiplets a*, b*, c*, se rapportent à la pyridine en présence de U (t.f.b.a.)₄ [U (t.f.b.a.)₄] / [C₅H₅N] = 0,5

Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre Varian NV-14 à 60 MHz à température ambiante ; la figure représente le spectre d'une solution de pyridine dans le tétrachlorure de carbone avant et après addition de $U(tfba)_4$ où l'on a supprimé les résonances des protons de $U(tfba)_4$. Les déplacements correspondants ainsi que les données pour l'alcool n-butylique et les valeurs des déplacements pour la pyridine en présence de $Eu(dpm)_3$ figurent dans le tableau.

Les résonances de la pyridine sont notablement déplacées par $U(tfba)_4$, comme avec $Eu(dpm)_3$. On observe une seule raie pour les protons ortho-, méta- et para- en présence de $U(tfba)_4$, dont la position dépend des concentrations relatives de la pyridine et de $U(tfba)_4$. Ceci indique un échange rapide de la pyridine entre un état libre et un état complexé. Les spectres de la figure sont donc la première manifestation de la formation d'un adduit avec un dicétonate d'uranium. Les déplacements chimiques des protons de la pyridine dépendent chacun linéairement du rapport molaire (\mathfrak{F}) de $U(tfba)_4$ à C_5H_5N jusqu'à $\mathfrak{F} = 0,7$, les mesures pour les valeurs plus élevées de \mathfrak{F} indiquent une stoechiométrie 1 : 1 pour l'adduit. L'adduit de terre rare a un comportement analogue, bien que le graphe représentant le déplacement chimique en fonction du rapport molaire \mathfrak{F} ne soit linéaire que jusqu'à une valeur plus faible de \mathfrak{F} (environ 0,5).

Des adduits analogues ont été observés avec $U(tfba)_4$ et une variété de bases de Lewis comportant des alcools, des sulfoxides, des amides, des phosphates, des oxydes de phosphine et des phosphites ; un adduit a également été observé avec la tributylphosphine.

Puisqu'il est capable de former des adduits avec de nombreuses bases de Lewis, et d'induire des déplacements de protons d'un ordre de grandeur comparable à ceux obtenus avec $Eu(dpm)_3$, $U(tfba)_4$ peut être utile comme réactif de déplacement chimique / 8 /.

Les déplacements obtenus avec chacun des réactifs ne sont liés par aucune relation simple, dans le cas de la pyridine, ils sont de signes opposés, et les protons

b et c sont mieux résolus par l'emploi du chélate d'uranium. Les solubilités des aduits de $U(tfba)_4$ sont, dans la plupart des cas, approximativement égales à celles des substrats correspondants. On peut donc enregistrer les spectres en utilisant une quantité raisonnable de réactif, et l'on observe des déplacements induits appréciables. Par contraste avec $Ln(dpm)_3$, $U(tfba)_4$ n'est pas sensible à l'humidité.

Nous avons obtenu des aduits avec d'autres dicétonates d'uranium (IV) tels que $U(fod)_4$ et $U(tfea)_4$ ($fod\ H = 1,1,1,2,2,3,3$ -heptafluoro-7,7-diméthyl-octane-4,6-dione et $tfea\ H = 1,1,1$ -trifluoro-hexane-2,4-dione).

Le Dr. Caro a attiré notre attention sur la propriété particulière des chélates de terre rare $Ln(dpm)_3$ et l'un de nous (E.S.) remercie le C.N.R.S. pour son soutien financier (ATP n° 2 108).

(reçu le 5 Octobre 1973 ; Com. 1 380).

- 1 - C.C. HINCKLEY
J. Amer. Soc., 1969, 91, 5160.

J.K.M. SANDERS and D.H. WILLIAMS
Chem. Comm., 1970, 422.
- 2 - A. AHMADI
Rapport C.E.A., 1971, R 4 235.

F. LEFEVRE and M.L. MARTIN
Org. Magnetic Resonance, 1972, 4, 422.

R. VON AMMON and R.D. FISCHER
Angew. Chem. Internat. Edn., 1972, 11, 675.

- 3 - W.B. SMITH and D.L. DEAVENPORT
J. Magnetic Resonance, 1972, 6, 256.
- 4 - M. WITANOWSKI, L. STEFANIAK, H. JANUSZEWSKI and
Z.W. WOLKOWSKI
Chem. Comm., 1971, 1573.
- 5 - E. DE BOER, and H. VAN WILLINGEN
Progr. N.M.R. Spectroscopy, 1967, 2, 117.
- 6 - H.M. McCONNELL and R.E. ROBERTSON
J. Chem. Phys., 1958, 29, 1361.

A.J. VEGA and D. FIAT
Magnetic Resonance Symposium, Rehovot, Israel, Butterworths, 1972.
- 7 - R.J. KURLAND and B.R. McGARVEY
J. Magnetic Resonance, 1970, 2, 286.

B. BLEANEY, J. Magnetic Resonance, 1972, 8, 91.
- 8 - Demande de Brevet Français n° 73, 18, 495, 22 Mai 1973.

TABLEAU

Déplacements chimiques des protons de la pyridine et de l'alcool n-butylique avec $U(tfba)_4$ et $Eu(dpm)_3$ dans une solution dans CCl_4 à $\xi = 0,5$

Précision environ 0,1 ppm

$t = 32^\circ C$

Pyridine	Proton	a	b	c		
	avec U (tfba) ₄	- 9,8	- 3,6	- 2,8		
	avec Eu (dpm) ₃	8,2	2,3	2,3		
Alcool n-butylique	Proton	OH	a	b	c	d
	avec U (tfba) ₄	-25	- 8	-3,7	-2	- 1,2

III.4 - Etude d'un complexe à haute symétrie : $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$

a) Introduction aux articles

Comme dans le cas de l'uranium (V), la structure des niveaux d'énergie des électrons situés sur la couche 5 f renseigne, quoiqu'indirectement, sur la liaison uranium (IV)-coordonat. Mais alors que les composés de l'uranium (V) étudiés au Chapitre II ont tous, au moins de façon approchée, la symétrie du cube ou de l'octaèdre régulier, la plupart des complexes d'uranium (IV) ont une symétrie assez basse (cf. paragraphe III.2).

Or la complexité sensiblement plus grande de la configuration f^2 , rend l'attribution des spectres difficile et incertaine (cf. référence 75), et cela d'autant plus que les transitions électroniques sont nombreuses, et que la symétrie est basse. A cet argument en faveur de l'étude privilégiée des composés d'uranium (IV) à haute symétrie s'en ajoute un autre, à savoir, le moindre nombre de paramètres définissant l'hamiltonien électronique. Le groupe de symétrie ponctuelle O_h qui est le plus élevé que l'on puisse rencontrer en phase solide ne se présente guère que pour l' UO_2 (dont la stoechiométrie est difficile à contrôler) et $UCl_6[N(CH_3)_4]_2$. Mais une symétrie cubique approchée se prête en pratique aussi bien à une étude spectroscopique de l'uranium (IV). Ainsi Satten et al. / 76 / se sont-ils servis à la fois de $UCl_6[N(CH_3)_4]_2$ (symétrie O_h) et de UCl_6Cs_2 (symétrie D_{3d}) pour leur étude de la structure électronique de UCl_6^{--} .

La détermination de la structure cristalline / 5 / du complexe $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$, ayant montré que le polyèdre de coordination de l'uranium dans ce complexe est un cube presque parfait (vide supra, paragraphe III.2), le désignait donc pour une étude spectroscopique qui est décrit dans l'article ci-après (complété par deux tableaux de valeurs de la susceptibilité et de niveaux d'énergie électronique).

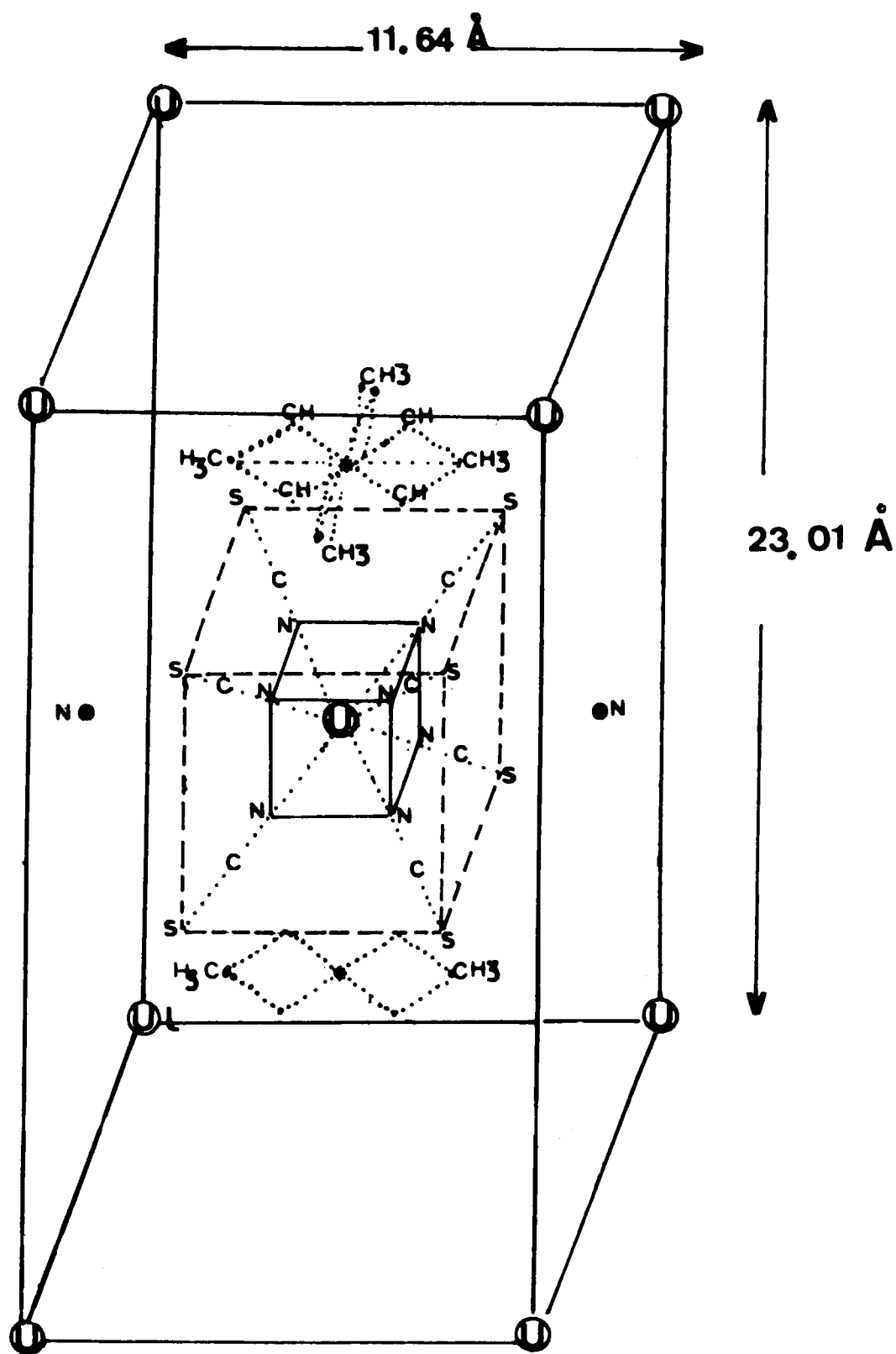


Fig. 12 - STRUCTURE CRISTALLINE DE $\text{U}(\text{NCS})_8 [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_4$
d'après R.COUNTRYMAN et W.S. Mc DONALD

III.4.b) Article sur U(NCS)₈ N(C₂H₅)₄ 4

ETUDE SPECTROSCOPIQUE D'UN COMPLEXE D'URANIUM(IV) A HAUTE SYMETRIE: $U(NCS)_8 [N(C_2H_5)_4]_4$

GÉRARD FOLCHER, HUBERT MARQUET-ELLIS, PAUL RIGNY et EDGAR SOULIÉ
Division de Chimie, Centre d'études Nucleaires de Saclay, Boîte Postale No. 2, 92190-Gif-sur-Yvette, France

et

GORDON GOODMAN
Communnaissance^(R), Box 422, Downers Grove, IL 60515, U.S.A.

(First received 16 June 1975; in revised form 19 August 1975)

Abstract—The IR, Raman and ^{13}C NMR spectra of $U(NCS)_8 [N(C_2H_5)_4]_4$ establish for the solution in nitromethane the cubic point symmetry known from X-ray crystallography to be approximately that of the solid. The Raman spectra confirm the slight distortion of the latter. ^{13}C NMR, better than optical absorption spectroscopy, points to the electron donor character of other solvents tried. The paramagnetic chemical shift to which a contact origin is assigned leads to an unpaired spin density on the carbon of the thiocyanate group $\rho = -3.0 \times 10^{-4}$.

The calculated magnetic susceptibility is fitted to the experimental points by varying the six usual parameters of the Hamiltonian (see Ref. [19]), the best-fit parameters are:

$$F_2 = 161 \text{ cm}^{-1} \quad F_4 = 30.2 \text{ cm}^{-1} \quad F_6 = 3.35 \text{ cm}^{-1} \\ \zeta = 1500 \text{ cm}^{-1} \quad A(r^4) = -1229 \text{ cm}^{-1} \quad B(r^6) = 521 \text{ cm}^{-1}$$

The bands of the optical absorption spectra however cannot be assigned unambiguously on the basis of the comparison between observed and calculated levels.

INTRODUCTION

L'OCTATHIOCYANATOURANATE de tétraéthylammonium $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$ —en abrégé $U(NCS)_8T_4$, T représentant le cation tétraéthylammonium—a été préparé et étudié par Marriage [1], qui en se fondant sur le spectre IR du solide suggéra que le polyèdre de coordination de l'uranium dans ce complexe était un cube. Le travail cristallographique de Countryman et McDonald [2] a confirmé cette structure, en montrant que les huit coordinats N-C-S sont alignés sur les quatre diagonales d'un cube presque parfait.

Les complexes d'uranium(IV) où la symétrie ponctuelle est O_h ou T_d sont les seuls qui se soient prêtés jusqu'à présent à une interprétation détaillée du spectre optique.

Les mesures de susceptibilité magnétique sur poudre fournissent en principe autant d'information que sur monocristal puisque le tenseur susceptibilité magnétique se ramène à un scalaire. Corrélativement, les déplacements chimiques paramagnétiques d'origine dipolaire des différents noyaux porteurs de spin de l'anion complexe, proportionnels à l'anisotropie de la susceptibilité magnétique [3], sont ici nuls et cela évite les difficultés d'interprétation des déplacements chimiques paramagnétiques observés [4, 5].

Or si l'on connaît, en ce qui concerne l'uranium(IV) une famille de complexes où le polyèdre de coordination est un octaèdre régulier, l'anion octathiocyanatouranate(IV) constitue probablement comme l'ont déjà souligné Countryman et McDonald un cas probablement unique d'environnement cubique.

Dans ce travail, nous montrons que la symétrie est effectivement cubique en solution dans le nitrométhane contrairement aux conclusions de Al-Kazzaz *et al.* [6] à l'aide des spectres d'absorption infrarouge, de diffusion Raman et de résonance magnétique nucléaire du ^{13}C .

La variation thermique de la susceptibilité magnétique

nous permet de proposer un jeu de paramètres de Slater-Condon, de couplage spin-orbite et de champ cristallin cubique, grâce à un calcul complet de la susceptibilité magnétique pour la configuration f^2 , en champ cristallin cubique. Il n'est cependant pas tenu compte de la distorsion du solide, ni de l'effet Jahn-Teller.

Les spectres d'absorption dans les domaines visible et proche infrarouge ont une allure comparable en phase dissoute et solide. Contrairement au cas d'autres composés d'uranium(IV) à symétrie élevée, ils présentent essentiellement des bandes assez larges de telle sorte qu'il est difficile d'identifier les transitions correspondantes, et par suite de confirmer les valeurs des paramètres déduites de la susceptibilité magnétique.

SYNTHESES

On prépare UCl_6^{2-} en attaquant l'uranium métal avec HCl gazeux dans du cyanure de méthyle. On ajoute successivement du bromure de tétraéthylammonium et du thiocyanate de potassium dans la solution que l'on agite. Toute la synthèse se déroule de façon à permettre de suivre les différentes étapes par spectroscopie optique, et en particulier l'obtention du produit final. Ce produit est précipité par le benzène et recristallisé dans le cyanure de méthyle. Le Service de Molécules Marquées (CEN-Saclay) a fourni le thiocyanate de potassium enrichi à 90% de ^{13}C .

Spectres IR et Raman. Les spectres IR ont été enregistrés à température ambiante entre 200 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 225, pour une poudre ainsi que pour une solution 10^{-2} M dans le nitrométhane.

Un spectrographe CODERG modèle PHO a fourni le spectre Raman de la même solution à $T = 293 \text{ K}$. Etant donnée la difficulté d'observer le spectre Raman sur poudre, il a fallu utiliser la technique de réflexion (Fig. 1). Le laser employé émet le rayonnement incident dans le bleu.

RMN. Les spectres ont été enregistrés à l'aide des spectromètres Varian XL100 à 303K et CFT20 à 310K et 273K. Malgré un enrichissement à 90% des carbones des coordinats NCS, il faut accumuler un grand nombre de fois, entre 50000 et

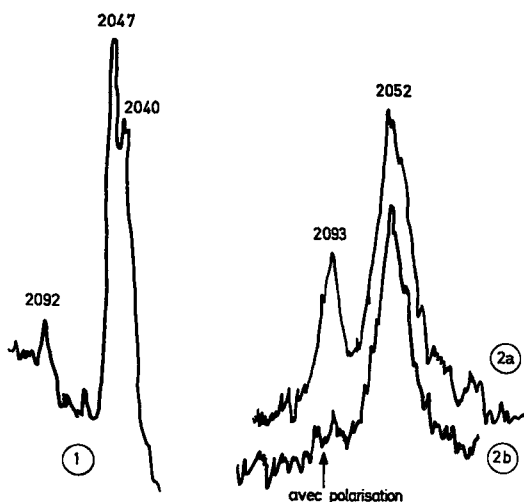


Fig. 1. Spectres Raman. (1) solide par réflexion; (2) solution dans le nitrométhane, par transmission: a, sans polarisation; b, avec polarisation.

100000, les signaux de précession libre avant de faire la transformée de Fourier pour faire apparaître la bande correspondant à ces carbones avec un rapport signal sur bruit de l'ordre de 20 à 50. Les raies des carbones du cation tétraéthylammonium apparaissent avec des intensités comparables, bien qu'il s'agisse cette fois de carbone naturel, parce qu'elles sont incomparablement plus fines. Dans le cas du spectre enregistré à 272K, grâce à un courant d'azote gazeux refroidi, il existe un assez fort gradient de température dans la solution, environ 7K.

Susceptibilité magnétique. Les mesures ont été faites par M. Denis du SPSRM au CEN-Saclay à l'aide du magnétomètre construit par lui, sur poudre de 4.2 à 290K. On élimine l'erreur systématique qu'introduirait le paramagnétisme de l'oxygène de l'air par un pompage préalable et l'injection d'hélium gazeux avant refroidissement.

L'échantillon contenait une impureté de KNCS qui a été dosée par analyse chimique élémentaire. On a tenu compte de la diminution correspondante de la masse du complexe $U(NCS)_8T_4$ et aussi de la susceptibilité diamagnétique de l'oxygène de l'air par un pompage préalable et l'injection d'hélium gazeux avant refroidissement.

Spectres d'absorptions dans le domaine visible. A l'aide d'un spectrographe Cary 17, nous avons enregistré d'une part des spectres de poudre à 4.2K, 77K et 293K, d'autre part des spectres en solution à 293K. La qualité des spectres obtenus sur poudre dépend beaucoup de la fabrication de pastilles constituées à partir de poudre de téflon. Plusieurs solvants ont été utilisés pour l'obtention des spectres en solution: le nitrométhane, le diméthylsulfoxyde, la diméthylformamide, le méthanol, l'acétonitrile.

Les spectres originaux ayant été enregistrés en fonction de la longueur d'onde, le changement de variable longueur d'onde → nombre d'onde s'est fait sur ordinateur. Le spectre de poudre est

un composite de trois spectres enregistrés de 414 à 750, de 712 à 1400 et de 1212 à 2200 cm^{-1} respectivement. Des corrections uniformes dans chaque partie ont dû être faites pour assurer la continuité des variations de la densité optique en fonction du nombre d'onde.

RESULTATS ET DISCUSSION

Spectres vibrationnels. Pour la géométrie cubique de l'anion $U(NCS)_8^{4-}$, il y a 29 fréquences vibrationnelles ou modes normaux, dont 12 sont actifs en diffusion Raman et 6 en absorption IR, tandis que 11 modes de vibration sont inactifs. Pour permettre la compréhension des spectres vibrationnels observés, il est utile de répartir ces 29 fréquences fondamentales en deux groupes: les mouvements d'élongation d'une part (12 modes) et les mouvements de torsion d'autre part (17 modes). L'élongation de chacune des liaisons principales de l'ion, C-S, C-N et N-U, donne lieu à 4 modes normaux d'élongation pour l'ion dans son ensemble. Ces 4 modes ont pour symétrie A_{1g} , T_{2g} , T_{1u} , A_{2u} . Aussi nous attendons-nous à trouver à la fois des bandes IR et Raman associées à la vibration C-N au voisinage de 2050 cm^{-1} et à la vibration C-S vers 780 cm^{-1} . Les fréquences de vibration U-N tombent probablement dans le même domaine que les nombreuses vibrations de torsion des ions $U(NCS)_8^{4-}$ et $(C_2H_5)_4N^+$.

Les spectres observés (Fig. 1) confirment ces prédictions comme nous le montrons ci-dessous.

En solution dans l'acétone, Grey et Smith[7] avaient observé une bande infrarouge large à 2049 cm^{-1} et un épaulement à 2087 cm^{-1} . Nous ne croyons pas au contraire qu'il y ait un véritable épaulement sur la bande unique de fréquence $\nu = 2030 cm^{-1}$ que nous observons pour la solution dans le nitrométhane. Al. Kazzaz *et al.*[6] observent une bande unique, semble-t-il à $\nu = 2060 cm^{-1}$. Nous attribuons cette différence à un abaissement de symétrie du complexe en solution dans l'acétone, dû à une interaction soluté-solvant. Dans le nitrométhane, on observe également deux bandes de diffusion Raman, l'une à 2093 cm^{-1} , polarisée, l'autre à 2052 cm^{-1} . Confrontés au Tableau 1, ces résultats suggèrent une symétrie O_h . Le mode de nombre d'onde 2093 cm^{-1} a la symétrie A_{1g} , et le mode non polarisé à 2052 cm^{-1} la symétrie T_{2g} . Le petit écart de fréquence entre les modes A_{1g} et T_{2g} d'une part, l'intensité du mode polarisé inférieure à celle de l'autre mode d'autre part concourent à indiquer que le couplage entre les coordinats est faible.

Dans le solide, la décomposition du mode T_{2g} en deux modes distants d'environ 4 cm^{-1} reflète la faible distorsion de l'anion $U(NCS)_8^{4-}$ qui implique la maille quadratique, peu différente d'une maille cubique ($2a/c = 1,013$), trouvée par Countryman et McDonald[2].

En effet, ceux-ci avaient conclu à un groupe spatial $I4/mmm$ (D_{4h}^{17}) impliquant un groupe ponctuel D_{4h} . Les

Tableau 1. Corrélation des modes d'élongation C-N pour différentes symétries ponctuelles (cf. Tableau 2, [22])

D_4	D_{4h}	O_h	D_{2d}
A_{1g} , Raman	A_{1g} , Raman	A_{1g} , Raman	A_1 , Raman
B_{2g} , Raman	B_{2g} , Raman	T_{2g} , Raman	B_2 , Raman, IR
E , Raman, IR	E , Raman	T_{2g} , Raman	E , Raman, IR
B_{1g} , Raman	B_{1u} , inactif	A_{2u} , inactif	A_1 , Raman
A_{2g} , IR	A_{2u} , IR	T_{1u} , IR	B_2 , Raman, IR
E , Raman, IR	E_u , IR	T_{1u} , IR	E , Raman, IR

Etude spectroscopique d'un complexe d'uranium (IV) à haute symétrie: $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$

trois raies Raman observées sont en accord avec les prédictions du Tableau 1 pour le groupe D_{4h} . Les autres groupes spatiaux compatibles avec les extinctions systématiques des taches des rayons X diffusés[2] impliqueraient une symétrie ponctuelle D_{2d} , D_4 ou C_{4v} et un nombre supérieur à 3 de modes d'élongation C-N actifs en diffusion Raman.

En absorption infrarouge, le solide présente une seule bande d'élongation (C-N) = 2052 cm^{-1} , de 30 cm^{-1} de large (Fig. 3). L'épaule observé par Grey et Smith[7] ainsi que par Marriage[1], distant de 35 cm^{-1} de la bande principale n'est pas apparu sur nos spectres. Un écart de 35 cm^{-1} paraît d'ailleurs incompatible avec l'écart de 4 cm^{-1} entre les raies de diffusion Raman provenant du mode T_{2g} décomposé dans le solide.

Al. Kazzaz *et al.*[6] ont également observé pour le solide une seule bande d'élongation C-N à 2045 cm^{-1} . La largeur de la bande d'absorption infrarouge interdit en effet que cette bande unique observée soit résolue en deux composantes que l'on attend pour la symétrie D_{4h} , puisque l'écart probable de ces composantes est de quelques cm^{-1} .

Dans la partie basse fréquence, on observe les vibrations caractéristiques de l'élongation C-S vers 780 cm^{-1} et de la torsion N-C-S à 475 cm^{-1} . Ces valeurs sont proches de celles de Grey et Smith[7] et de celles de Marriage[1] qui avait correctement prévu que le coordinat thiocyanate est lié à l'uranium par l'azote[2]. Nous n'avons pas essayé de résoudre la bande d'élongation C-S en ses deux composantes Raman, et observé une bande fine en absorption IR de fréquence $\nu = 780\text{ cm}^{-1}$.

De nombreux modes sont attendus en-dessous de 400 cm^{-1} , entre autres ceux du cation tétraéthylammonium. Bien que l'on observe dans cette région deux bandes peu intenses en diffusion Raman pour le solide, nous ne les avons donc pas interprétées. Une identification plus complète des spectres vibrationnels et des vibrations U-N en particulier à l'aide de substitutions isotopiques est nécessaire avant que l'on puisse utiliser les équations séculaires données par Pistorius pour la molécule XY_8 cubique[8] pour remonter aux constantes de force des liaisons uranium-coordinat.

RMN. La Fig. 2 reproduit les spectres de résonance magnétique du ^{13}C obtenus avec des solutions de $U(NC^{13}S)_8[N(C_2H_5)_4]_4$ dans le nitrométhane et le cyanure de méthyle à 303 K . Dans les deux spectres, on observe des raies fines dans la région habituelle des déplacements chimiques (0-200 ppm par rapport au tétraméthylsilane), celles des méthylènes et des méthyles des cations tétraéthylammonium ainsi que du solvant.

Au contraire, la structure observée vers 260 ppm a une largeur de quelques centaines de Hz. Dans l'acétonitrile, on observe deux bandes asymétriques, d'intensités très différentes, suggérant un échange entre groupes thiocyanate non équivalents. La non-équivalence des groupes thiocyanate implique un abaissement de symétrie ponctuelle par rapport à la symétrie O_h établie par spectroscopie de Raman pour la solution dans le nitrométhane. Le spectre de résonance magnétique met donc en évidence une interaction avec le cyanure de méthyle. Cette interaction n'est pas tellement surprenante, compte-tenu du caractère donneur du radical $-\text{CN}$.

La bande unique observée dans le nitrométhane se déplace vers les champs faibles et s'élargit quand on refroidit la solution: son déplacement chimique par rapport à la raie centrale du septuplet de CD_3NO_2 augmente de 167,6 à 178,2 ppm et sa largeur passe de

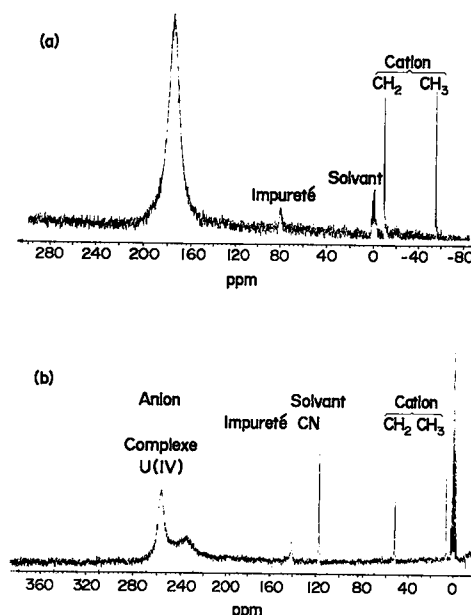


Fig. 2. Spectres de RMN du ^{13}C de $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$. a, solution dans CD_3NO_2 ; b, solution dans CD_3CN .

180 ± 10 à $300 \pm 20\text{ Hz}$ lorsque l'on refroidit de 310 à 273 K .

Exposé à l'oxygène de l'air, la solution initialement verte, jaunit. Parallèlement, l'intensité de la bande décrite ci-dessus décroît au profit d'une autre bande, qui apparaît seule au bout de quelques jours, et que nous attribuons à un complexe d'uranyle hydraté ou non. Cette dernière bande a un déplacement chimique de $(81,67 \pm 0,1)\text{ ppm}$ (référence CD_3NO_2) et une largeur de $106 \pm 10\text{ Hz}$. En admettant, faute d'avoir pu disposer du complexe de thorium(IV), que ce dernier déplacement chimique est voisin de la contribution diamagnétique au déplacement chimique de $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$, nous obtenons un ordre de grandeur de la contribution paramagnétique au déplacement chimique des carbones des coordinats thiocyanate: 90 ppm .

Dans le cas d'une molécule de symétrie ponctuelle cubique, le tenseur susceptibilité magnétique est isotrope. Mais un couplage de Jahn-Teller dynamique entre un état électronique triplement dégénéré et un mode de vibration E_g réintroduit une anisotropie dans la susceptibilité magnétique. L'ordre de grandeur de cette anisotropie n'est pas connu, on peut seulement prévoir qu'il est bien plus petit que dans le cas d'une symétrie ponctuelle basse. Par conséquent, la contribution d'origine dipolaire au déplacement chimique, donnée par la formule (1-53) de la Réf.[3], est probablement nettement plus faible que dans le cas d'autres complexes d'uranium(IV)[4, 5], et vraisemblablement négligeable devant la contribution du contact de Fermi à ce déplacement chimique. Cette dernière contribution est donnée par la formule:

$$\delta = \frac{A}{\gamma h} \cdot \frac{\langle S_z \rangle}{H} \quad (1)$$

où γ est le rapport gyromagnétique du ^{13}C , exprimé en Hz par G, $\langle S_z \rangle$ la valeur moyenne de la composante du spin électronique parallèle au champ extérieur appliqué H et A la constante de couplage hyperfin. Connaissant approximativement δ et le rapport $\langle S_z \rangle / H$ que nous appelons susceptibilité du spin (par différence avec la susceptibilité de spin, qui est la susceptibilité magnétique lorsque le

moment angulaire orbital est bloqué), on peut évaluer la constante de couplage hyperfin A.

$$\frac{\langle S_z \rangle}{H} = \beta \sum_{\text{états } i} \left(\frac{\langle \psi_i | S_z | \psi_i \rangle \langle \psi_i | L_z + 2S_z | \psi_i \rangle}{kT} - 2 \operatorname{Re} \sum_{\substack{\text{états } j \\ E_j \neq E_i}} \frac{\langle \psi_i | S_z | \psi_j \rangle \langle \psi_j | L_z + 2S_z | \psi_i \rangle}{E_i - E_j} \right) e^{-E_i/kT} / \sum_{\text{états } i} e^{-E_i/kT} \quad (2)$$

où Re désigne la partie réelle.

Vers 300K, seuls les états d'énergie inférieure à 800 cm^{-1} sont peuplés de façon appréciable. Parmi les niveaux d'énergie que nous obtenons à partir de la susceptibilité magnétique (*vide infra*) pour l'ion $\text{U}(\text{NCS})_6^{4-}$ le niveau fondamental Γ_1 , le niveau Γ_3 à 8 cm^{-1} et le niveau Γ_4 à 261 cm^{-1} sont donc les seuls peuplés en admettant que la structure électronique établie pour le solide vaut aussi pour la solution dans CD_3NO_2 .

Ces trois niveaux proviennent du multiplet fondamental $J = 4$ qui diffère peu du multiplet 3H_4 (la contribution du multiplet 1G_4 est de l'ordre de 10% avec les paramètres déterminés plus loin). Dans l'approximation d'un multiplet 3H_4 isolé et pur, l'éqn (2) est équivalente à la suivante (eqn (1) de la Réf. 9):

$$\frac{\langle S_z \rangle}{H} = \frac{g_J - 1}{g_J} \cdot \frac{\chi_{\text{molaire paramagnétique}}}{N\beta} \quad (3)$$

où $g_J({}^3H_4) = 4/5$. Il est difficile d'estimer la qualité de cette approximation sans faire le calcul complet par la formule (2).

Dans cette approximation,

$$\delta = -\frac{1}{4} \cdot \frac{\chi_{\text{molaire paramagnétique}}}{N\beta} \cdot \frac{A}{\gamma h} \quad (4)$$

Avec $\chi(290\text{K}) = 3,618 \times 10^{-3} \text{ uemcgs}$ et $\gamma \text{C13} = 1070,6 \text{ Hz/G}$, on obtient: $A/h = -0,63 \text{ MHz}$.

La formule $A = \frac{1}{2} K/2S$ (5) (formule 3; 17 de la Réf. [10]) permet de calculer la densité de spin non apparié sur les carbones des coordinats thiocyanates, connaissant la constante K d'interaction hyperfine lorsqu'il y a un seul électron non apparié que l'on suppose occuper l'orbitale $2s$ du carbone. La formule (5) s'applique au cas présent où des états singulets et triplets de spin sont notablement mélangés par le couplage spin-orbite et où plusieurs niveaux sont peuplés à condition de poser:

$$S = \sum_{\text{niveaux } n} t_n g_n \cdot e^{-E_n/kT} / \sum_{\text{niveaux } n} g_n \cdot e^{-E_n/kT} \quad (6)$$

où g_i est la dégénérescence du i -ième niveau, et t_i le pourcentage de triplet dans les fonctions d'onde appartenant au i -ième niveau. Les paramètres de l'hamiltonien électronique déterminés à partir des mesures de susceptibilité magnétique (*vide infra*) étant connus, on calcule la décomposition des fonctions propres de cet hamiltonien sur la base $|SLJT\tilde{x}\rangle$ A la décomposition

$$\psi_{n,\Gamma,\tilde{x}} = \sum_{S,L,J} C_{S,L,J}^{n,\Gamma,\tilde{x}} |SLJT\tilde{x}\rangle \quad (8)$$

† Cette diminution, de 2,9 à 1,2 du moment effectif nous paraît trop importante pour être due au coefficient de réduction introduit par effet Jahn Teller dynamique (Réf. [13]). On reviendra plus loin sur cet effet.

correspond le pourcentage de triplet: $t_n = \sum_{L,J} (C_{S=L,J}^{n,\Gamma,\tilde{x}})^2$.

Le calcul donne $t(\Gamma_1 \text{ fondamental}) = 0,990$ $t(\Gamma_3 \text{ à } 8 \text{ cm}^{-1}) = 0,944$ $t(\Gamma_4 \text{ à } 261 \text{ cm}^{-1}) = 0,946$ et finalement $S(303\text{K}) = 0,954$. En prenant $K/h = 3760 \text{ MHz}$ (Tableau 3-III de la Réf. [10]) on trouve $= -3,0 \times 10^{-4}$. Cette valeur approchée constitue la première indication chiffrée dont on dispose sur la covalence partielle de la liaison métal-coordinat dans le complexe étudié.

Susceptibilité magnétique

La Fig. 3 représente la susceptibilité paramagnétique molaire aux différentes températures expérimentales. On a pris pour contribution diamagnétique à la susceptibilité molaire totale la valeur: $-0,00715 \text{ uemcgs}$. Cette valeur résulte des données de Selwood [11] pour U^{4+} et NCS^- . Faute de données accessibles sur le diamagnétisme du cation tétraéthylammonium, on approxime sa contribution par la somme des susceptibilités diamagnétiques de la triéthylamine et de l'éthane, fournies par le *Handbook of Chemistry and Physics*.

Les valeurs de la susceptibilité paramagnétique sont en bon accord, semble-t-il, avec celles que l'on déduit de la Fig. 2, de l'article de Gans et Marriage [12], mais étendent le domaine observé vers les basses températures. Le moment magnétique effectif décroît continûment lorsque la température diminue, par conséquent il y a des niveaux qui se dépeuplent à basse température. Si nous ignorons la déformation de symétrie D_{4h} , l'augmentation continue de la susceptibilité lorsque la température diminue suggère que le niveau électronique fondamental est un niveau *magnétique*, à l'encontre de ce qui se passe dans UCl_6 [$\text{N}(\text{CH}_3)_4$] [14], donc de symétrie Γ_4 ou Γ_5 . Si l'on avait affaire à un multiplet 3H_4 pur, le moment effectif serait

$$\mu_{\text{eff}}({}^3H_4, \Gamma_4) = g({}^3H_4) \alpha(J=4, \Gamma_4) \sqrt{\tilde{S}(\tilde{S}+1)} = 0,555$$

ou

$$\mu_{\text{eff}}({}^3H_4, \Gamma_5) = g({}^3H_4) \alpha(J=4, \Gamma_5) \sqrt{\tilde{S}(\tilde{S}+1)} = 2,828$$

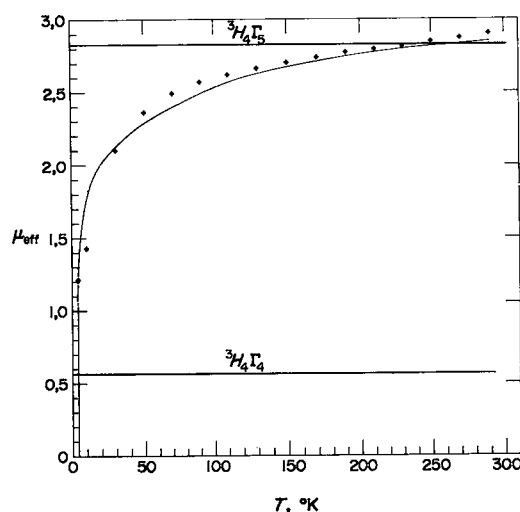


Fig. 3. Moment magnétique effectif $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3kT \cdot \chi(T)/N\beta^2}$. Les croix et la courbe continue représentent respectivement les points expérimentaux et les valeurs calculées à partir des paramètres donnés dans le texte.

Etude spectroscopique d'un complexe d'uranium (IV) à haute symétrie: $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$

(valeur que l'on trouverait avec un spin seul, sans moment orbital). Cependant, la valeur élevée de la constante de couplage spin-orbite pour l'uranium(IV)[15] introduit un mélange appréciable des états de même moment cinétique total. Pour $J = 4$, le terme 3H se mélange avec les termes 1G et 3F . Nous calculons donc:

$$\mu_{\text{eff}}(^1G_4, \Gamma_4) = 0,707 \quad \mu_{\text{eff}}(^3F_4, \Gamma_4) = 0,884$$

$$\mu_{\text{eff}}(^1G_4, \Gamma_5) = 3,53 \quad \mu_{\text{eff}}(^3F_4, \Gamma_5) = 4,42$$

Quelle que soit la valeur de la constante de couplage spin-orbite, le moment effectif d'un niveau $|J = 4, \Gamma_4\rangle$ doit donc être compris entre 0,555 et 0,884, et le moment effectif d'un niveau $|J = 4, \Gamma_5\rangle$ entre 2,828 et 4,42. Or le moment effectif expérimental est compris entre le maximum pour un niveau Γ_4 et le minimum pour un niveau Γ_5 sauf au voisinage de la température ambiante. Ceci ne peut s'expliquer que si, même à très basse température, le niveau Γ_5 et un autre niveau, Γ_4 , Γ_1 ou Γ_3 sont simultanément peuplés. Cette conclusion reste probablement valable si l'on tient compte maintenant de la distorsion D_{4h} de faible amplitude, qui lève la dégénérescence des niveaux Γ_3 , Γ_4 et Γ_5 . Les écarts entre les niveaux issus d'un même niveau en symétrie O_h sont vraisemblablement de quelques dizaines de cm^{-1} au plus, de sorte qu'au-dessus d'une température de l'ordre de 100K, ils ont un effet négligeable sur la susceptibilité magnétique et le moment magnétique effectif.

Le programme[16] d'optimisation des paramètres de l'hamiltonien électronique pour la configuration f^2 nous permet d'ajuster simultanément les niveaux optiques calculés aux niveaux observés et les valeurs calculées de la susceptibilité magnétique aux diverses températures aux valeurs observées, en pondérant les observations par les inverses des incertitudes expérimentales.

En fait, nous avons ignoré les niveaux optiques dans cette optimisation, en ne conservant que les valeurs de la susceptibilité magnétique. Toutefois, afin de "canaliser" les paramètres dans un domaine qui ne soit pas dépourvu de sens physique, nous avons introduit des "pseudo-observations" à savoir les rapports des paramètres de Slater-Condon F_4/F_2 et F_6/F_2 , ainsi que le rapport des paramètres de champ cristallin $B(r^6)/A(r^4)$. Les valeurs de ces rapports, assimilées à des mesures expérimentales, ont été prises égales à $0,209 \pm 0,040$ pour F_4/F_2 , $0,017 \pm 0,004$ pour F_6/F_2 et $-0,28 \pm 0,12$ pour $B(r^6)/A(r^4)$.

Les valeurs attribuées à F_4/F_2 et F_6/F_2 sont des moyennes de valeurs expérimentales pour quelques composés d'uranium(IV)[19, 20]. Celle de $B(r^6)/A(r^4)$ est une estimation déduite de la valeur pour UCl_6Cs_2 [20], qui devrait être multipliée par un facteur $-8/3$ si le changement de géométrie intervenait seul et qu'en fait nous avons pris égal à 5, en l'assortissant d'une grande incertitude.

† Dans une très récente tentative de détermination des paramètres de champ cristallin, à partir des mesures de susceptibilité magnétique sur poudre relatives au di (II-cyclooctatétraène)-uranium(IV) ou $U(COT)_2$, H. D. Amberger, R. D. Fischer, B. Kanellakopoulos [Theoret. Chim. Acta 37, 105 (1975)], adoptent une démarche assez différente de la nôtre. La symétrie ponctuelle approximative plus basse du complexe $U(COT)_2$ (groupe ponctuel D_{4h} au lieu de O_h), également distordue en phase solide (groupe ponctuel C_{2h} au lieu de D_{4h}) ne leur permet d'ailleurs pas une interprétation univoque de la susceptibilité magnétique de ce complexe.

Le résultat du calcul confirme les conclusions qualitatives ci-dessus: deux niveaux dont un de symétrie Γ_5 ont une énergie très inférieure à la valeur de kT à température ambiante. Le niveau fondamental a la symétrie Γ_1 , et le niveau de symétrie Γ_5 , se trouve dans notre modèle simplifié (ignorant la distorsion D_{4h}) 8 cm^{-1} au-dessus. Comme on s'y attend pour un environnement cubique, les valeurs finales des paramètres du champ cristallin cubique $A(r^4)$ et $B(r^6)$ sont respectivement négative et positive:

$$A(r^4) = -1229 \text{ cm}^{-1} \quad B(r^6) = 521 \text{ cm}^{-1}.$$

Utilisant les valeurs $d(U-Cl) = 2,75 \text{ Å}$ [18] et $d(U-N) = 2,38 \text{ Å}$ [2] nous pouvons évaluer l'ordre de grandeur des paramètres A et B du complexe octothiocyanatouranate à partir de ceux du complexe hexachlorouranate[19]. Dans un modèle de charges ponctuelles[17] localisées sur les atomes plus proches voisins, on obtient les relations:

$$\frac{A[U(NCS)_8^{4-}]}{A[UCl_6^{2-}]} = -\frac{8}{9} \left(\frac{d_{U-Cl}}{d_{U-N}} \right)^5 \approx -1,8$$

$$\frac{B[U(NCS)_8^{4-}]}{B[UCl_6^{2-}]} = +\frac{64}{27} \left(\frac{d_{U-Cl}}{d_{U-N}} \right)^7 \approx +6,4$$

qui avec les valeurs tirées de la référence[19] donnent:

$$A[U(NCS)_8^{4-}](r^4) \approx -1600 \text{ cm}^{-1} \quad B[U(NCS)_8^{4-}](r^6) \approx +350 \text{ cm}^{-1}.$$

L'accord est donc assez satisfaisant entre ces valeurs calculées et les valeurs déduites des mesures de susceptibilité magnétique†.

Le même calcul d'ajustement permet, en outre, de déterminer les paramètres de Slater-Condon et la constante de couplage spin-orbite: $F_2 = 161 \text{ cm}^{-1}$, $F_4 = 30,2 \text{ cm}^{-1}$, $F_6 = 3,35 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta = 1500 \text{ cm}^{-1}$.

Si l'on double les incertitudes des "pseudo-observations", $A(r^4)$ augmente de 10%, $B(r^6)$ augmente de 5% - F_2 , F_4 , F_6 prennent respectivement les valeurs 210, 31 et $6,94 \text{ cm}^{-1}$, tandis que ζ ne bouge pratiquement pas. L'accord entre les susceptibilités calculées et observées n'étant pas meilleur, et le niveau 1S_0 (*vide infra*) étant beaucoup plus élevé que dans UCl_6Cs_2 ou $U(BH_4)_4$, nous retenons les paramètres donnés plus haut comme plus significatifs que ceux-ci.

La susceptibilité paramagnétique calculée (Fig. 3) rend bien compte des valeurs expérimentales de 290 à 30K. Au contraire, à 10K et à 4,2K, le désaccord est considérable. Nous pensons qu'il peut s'expliquer par la distorsion mentionnée plus haut, dont on prévoit qu'elle influe sur la susceptibilité magnétique seulement aux basses températures (kT de l'ordre de l'écart entre les niveaux issus du niveau Γ_5 en symétrie O_h , et dont la dégénérescence est levée).

D'autre part, l'effet Jahn-Teller dynamique conduit, lorsque le niveau fondamental présente une dégénérescence orbitale, à une réduction variable avec la température de la susceptibilité magnétique. Sasaki et Obata[13] ont interprété les mesures portant sur une solution solide diluée de UO_2 dans ThO_2 par un tel effet. Le coefficient de réduction $\gamma(T)$ de la susceptibilité magnétique, égal à un dans la limite des hautes températures, diminue continûment lorsque la température décroît. Abou-Ghantous *et al.*[13] ont corrigé les erreurs et amélioré la théorie de Sasaki et Obata.

Il nous paraît actuellement impossible d'évaluer l'importance du couplage de Jahn-Teller, tant qu'on n'a pas établi l'effet du champ cristallin complémentaire de symétrie D_{4h} sur la susceptibilité magnétique. Des mesures sur monocristal de la susceptibilité parallèle et de la susceptibilité perpendiculaire permettraient de mieux cerner la structure des premiers niveaux excités, et de juger de la validité du modèle avec champ cristallin de symétrie D_{4h} mais sans effet Jahn-Teller dynamique.

Spectres électroniques. Les paramètres de l'hamiltonien électronique, déterminés par l'ajustement de la susceptibilité magnétique calculée aux observations pour $U(NCS)_8T_4$, permettent le calcul des niveaux d'énergie de cet hamiltonien. On peut alors confronter ces niveaux aux spectres d'absorption électronique du complexe.

La Figure 4b représente les spectres d'absorption de $U(NCS)_8T_4$ en phase solide (poudre pastillée à 293K). Nous observons des bandes asymétriques et larges pour la plupart—A 4,2K, ces bandes s'affinent un peu; quelques unes sont nettement mieux résolues que d'autres, comme la bande à 19350 cm^{-1} (largeur de 100 cm^{-1}).

La Fig. 4(a) représente les spectres d'absorption observés à 293K pour la solution dans le nitrométhane et la poudre pastillée. Avec les autres solvants essayés, le spectre a tout à fait la même allure qu'avec le nitrométhane. On a déterminé l'intensité d'absorption totale dans différentes régions du spectre de la solution (Tableau 2).

L'allure générale des spectres change de façon beaucoup plus notable lorsqu'on passe de la solution au solide à température ambiante que lorsque la solide est refroidi de la température ambiante à celle de l'hélium liquide. Cette différence entre les spectres de la solution et du solide conduisit Al. Kazzaz *et al.* [6] à suggérer que la mise en solution détruisait la stéréochimie cubique de l'anion $U(NCS)_8^{4-}$. Nous appuyant au contraire sur les spectres vibrationnels et de RMN présentés ci-dessus, nous attribuons cette différence à des changements

Tableau 2. Forces d'oscillateur pour l'anion $U(NCS)_8^{4-}$ en solution dans le nitrométhane

Position de la bande cm^{-1}	Multiplet (s) Concerné (s)	Force d'oscillateur $\times 10^6$
21,050	3P_2	9,7
19,840	1I_6	31
17,480	3P_1	5,2
14,490	$^3P_0, ^1D_2, ^1G_4$	54
10,710	3H_6	9,5
8560	3F_4	44
6310	$^3F_3, ^3H_5$	16
5015	3F_2	0,22

d'intensité relative des bandes, dont par ailleurs les positions varient peu.

L'étude de la susceptibilité magnétique (*vide supra*) nous a permis de calculer tous les niveaux d'énergies. Les énergies des transitions électroniques entre le niveau fondamental et les niveaux excités sont indiquées par les traits verticaux de la Fig. 4(b), ainsi que les représentations irréductibles du groupe O_h correspondantes. Ces transitions sont, dans l'ensemble, en bon accord avec les maxima des bandes d'absorption (Fig. 4b), ce qui confirme la validité du modèle utilisé.

Les spectres visibles de l'ion UCl_6^{2-} [19] ou de la molécule $U(BH_4)_4$ [20], présentent des structures vibrationnelles permettant d'indexer, *a priori* et sans ambiguïté, certaines transitions. Cette approche nous est interdite en ce qui concerne $U(NCS)_8T_4$, dans les spectres desquels une structure vibrationnelle n'est pas discernable. L'absence d'une telle structure peut être attribuée au nombre de modes vibrationnels plus élevé pour l'édifice $U(NCS)_8^{4-}$ que pour l'ion UCl_6^{2-} ou l'hexafluorure de rhénium étudié par Brand, Goodman et Weinstock [24].

Un autre argument en faveur de notre interprétation du spectre de $U(NCS)_8T_4$ peut être trouvé dans une comparaison avec le complexe analogue de protactinium $Pa(NCS)_8T_4$ (configuration $5f^1$). La faible participation des électrons $5f$ à la liaison chimique nous autorise à admettre que la suppression d'un électron $5f$ avec conservation de la charge électrique de l'anion complexe $[M(NCS)_8]^{4-}$ ne modifie guère les paramètres de champ cristallin. Les énergies des transitions vibrationnelles du complexe de protactinium calculées avec les paramètres de champ cristallin que nous avons déterminés lors de l'étude de la susceptibilité du complexe d'uranium, apparaissent sur le Tableau 3. La comparaison avec les transitions observées [6] peut, en effet, être considérée comme satisfaisante.

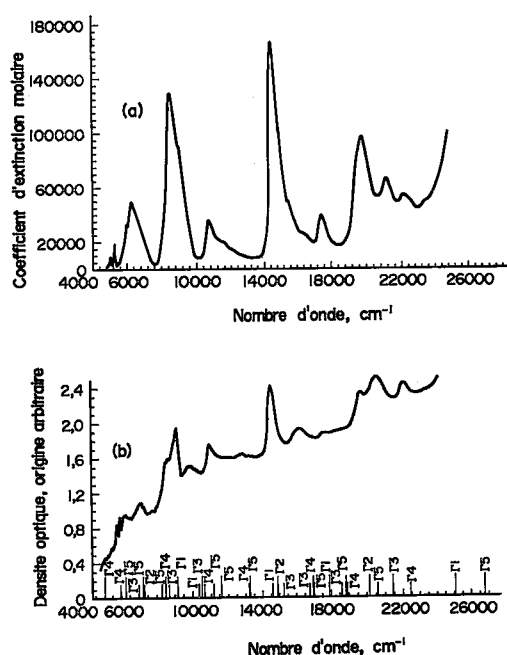


Fig. 4. Spectres d'absorption optique enregistrés à 293K pour. a, la solution dans le nitrométhane; b, la poudre pastillée.

Tableau 3. Transitions électroniques de l'ion $Pa(NCS)_8^{4-}$ (aucun spectre en-dessous de 5000 cm^{-1} n'a été observé à notre connaissance)

Transition	Energies calculées*	Energies observées (Réf. [6], Tableau 4)
$E(\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7) + \nu(\text{C-N})$	15266 cm^{-1}	16892
$E(\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7)$	13216	—
$E(\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6) + \nu(\text{C-N})$	8852	8333
$E(\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6) + \nu(\text{C-N})$	7325	—
$E(\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6)$	6802	6337
$E(\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_5)$	5275	5128, 5291, 5435
$E(\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7) + \nu(\text{C-N})$	2229	—
$E(\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7)$	179	—

*Voir appendice. On a pris $\nu(\text{C-N}) = 2050\text{ cm}^{-1}$.

Etude spectroscopique d'un complexe d'uranium (IV) à haute symétrie: $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$

CONCLUSIONS

Le complexe $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$ constitue le seul complexe connu de l'uranium à coordinence cubique. Son groupe de symétrie ponctuelle paraît bien être O_h en solution dans le nitrométhane, tandis que les autres solvants abaissent la symétrie. Cependant, Volkov et Dyatkina [23] avaient calculé par la méthode du recouvrement maximum que la coordinence antiprismatique est plus stable pour l'ion $Th(NCS)_8^{4-}$ que la coordinence cubique ou dodécaédrique. Etant donné la différence entre les spectres vibrationnels des complexes $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$ et $U(NCS)_8Rb_4$ ou $U(NCS)_8(NH_4)_4$ [7], le cation tétraéthylammonium joue un rôle important dans la stabilisation de l'anion $U(NCS)_8^{4-}$ dans sa conformation cubique. Le rôle des électrons f non appariés dans cette stabilisation reste à établir; la structure moléculaire du complexe $Th(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$ donnerait une indication intéressante sur ce point.

Bien que l'effet Jahn-Teller dynamique soit susceptible d'induire une petite anisotropie du tenseur susceptibilité magnétique, et par conséquent un déplacement chimique d'origine dipolaire, le déplacement chimique paramagnétique observé pour le ^{13}C peut être attribué à une interaction de contact.

La densité de spin non apparié qu'on en déduit, d'un ordre de grandeur habituel (10^{-4}), met en évidence la covalence partielle de la liaison métal coordonné. Nous reviendrons sur la largeur de raie dans un article ultérieur.

En l'absence de spectres optiques bien résolus, la susceptibilité magnétique dans le domaine 4,2-290K conduit à une description satisfaisante des niveaux d'énergie électronique de la configuration f^2 dans ce complexe. Les travaux antérieurs sur des composés de symétrie T_d comme $U(BH_4)_4$ [20] ou O_h comme $UCl_6[N(CH_3)_4]_2$ [19] avaient au contraire entièrement reposé sur l'indexation correcte d'un nombre suffisant de transitions électroniques.

Nous pensons avoir montré au contraire que la variation thermique de la susceptibilité magnétique est suffisamment riche en information pour permettre d'établir, sans hypothèse délicate d'attribution de raies, la structure des niveaux électroniques de la configuration f^2 en symétrie O_h .

APPENDICE

Définitions des paramètres de champ cristallin et énergies de la configuration f^1

$$\text{Nous posons [16]: } V_{4c} = \frac{8}{33} A \langle r^4 \rangle \quad V_{6c} = \frac{80}{429} B \langle r^6 \rangle.$$

Les paramètres V et V' [25] ou Δ et θ [26] caractérisant un ion f^1 dans un environnement de symétrie O_h s'expriment par:

$$\Delta = V \equiv E(T_2) - E(T_1) = 10 \cdot V_{4c} - 84 \cdot V_{6c}$$

$$\theta \equiv V' \equiv E(T_4) - E(T_2) = 8 \cdot V_{4c} + 56 \cdot V_{6c}.$$

Les formules données par Ballhausen [26] permettent alors de

calculer les énergies des transitions électroniques apparaissant sur le Tableau 3.

Remerciements—L'un de nous (E. Soulié) remercie M. Denis (Laboratoire de M. Plumier) au SPSRM, Orme des Merisiers, Saclay, pour les mesures de susceptibilité magnétique, et MM. Chachaty et Forchioni qui nous ont grandement facilité l'utilisation des spectromètres Varian XL100 et CFT-20. G. Goodman remercie le Commissariat à l'Energie Atomique pour avoir rendu son séjour à Saclay possible, ainsi que le Laboratoire National d'Argonne (Etats-Unis) pour un contrat de collaborateur non rémunéré (guest agreement).

Information. Des tableaux (valeurs de la susceptibilité magnétique, énergies des transitions électroniques) et figures supplémentaires sont disponibles sur demande.

REFERENCES

1. J. W. Marriage, Thèse, Université de Leeds, Grande Bretagne (1969).
2. R. Countryman et W. S. McDonald, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 2213 (1971).
3. Jesson, dans *NMR of Paramagnetic Molecules* (G. N. La Mar, W. de W. Horrocks, Jr. et R. H. Holm, coordonnateurs). Academic Press, New York (1973).
4. C. J. Wiedenheft, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7** 1023 (1971).
5. N. Edelstein, G. N. Lamar, F. Mares et A. Streitwieser, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **8**, 399 (1971).
6. Z. M. S. Al Kazzaz, K. W. Bagnall, D. Brown et B. Whittaker, *J.C.S. Dalton* 2273 (1972).
7. I. E. Grey et P. W. Smith, *Aust. J. Chem.* **22**, 311 (1969).
8. C. W. F. T. Pistorius, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **68**, 630 (1959).
9. W. Burton Lewis, S. W. Rabideau, N. H. Krikorian et W. G. Witteman, *Phys. Rev.* **170**, 455 (1968).
10. G. N. Lamar, dans *NMR of Paramagnetic Molecules* (G. N. La Mar, W. de W. Horrocks, Jr. et R. H. Holm, coordonnateurs). Academic Press, New York (1973).
11. Selwood, *Magnetochemistry*, (table p. 78). Wiley-Interscience, New York (1956).
12. P. Gans et J. Marriage, *J.C.S. Dalton* 1738 (1972).
13. K. Sasaki et Y. Obata, *J. Phys. Coll. Cl*, **32**, pC1-739 (1971); M. Abou-Ghantous, C. A. Bates, P. E. Chandler et K. W. H. Stevens, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **7** 309 (1974).
14. C. A. Hutchison et G. A. Candela, *J. Chem. Phys.* **27** 707 (1957).
15. W. Burton Lewis, J. B. Mann, D. A. Liberman et D. T. Cromer, *J. Chem. Phys.* **53**, 809 (1970).
16. E. Soulié et G. Goodman, *Theoret. Chim. Acta*, **41**, 17 (1976).
17. Hutchings, dans *Solid State Physics*, Vol. 16, (Table V, p. 245). Academic Press, New York (1964).
18. S. Siegel, *Acta Cryst.* **9**, 827 (1956).
19. R. A. Satten, C. L. Schreiber et E. Y. Wong, *J. Chem. Phys.* **42**, 162 (1965).
20. E. R. Bernstein et T. A. Keiderling, *J. Chem. Phys.* **59**, 2105 (1973).
21. R. A. Satten, D. J. Young et D. M. Gruen, *J. Chem. Phys.* **33**, 1140 (1960).
22. S. F. A. Kettle et R. V. Parish, *Spectrochim. Acta* **21**, 1087 (1965).
23. V. M. Volkov et M. E. Dyatkina, *Russ. J. Structural Chem.* **5** 561 (1964).
24. J. C. D. Brand, G. L. Goodman et B. Weinstock, *J. Molec. Spectr.* **38**, 449 (1971).
25. P. Rigny, J. Dianoux et P. Plurien, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1175 (1971).
26. C. J. Ballhausen, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **24**, 234 (1972).

TABLEAU 5

Susceptibilité paramagnétique molaire de $\text{U}(\text{NCS})_8 \left[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \right]_4$
de 4,2 à 290 K
(en uemcgs)

T	χ_{exp}	$\mu_{\text{eff exp}}$	$\chi_{\text{calculé}}$
290	0,003618	2,896	0,003498
270	0,003816	2,870	0,003714
250	0,004050	2,845	0,003960
230	0,004305	2,814	0,004242
210	0,004627	2,787	0,004570
190	0,005042	2,768	0,004954
170	0,005503	2,735	0,005409
150	0,006085	2,701	0,005958
130	0,006820	2,662	0,006634
110	0,007794	2,618	0,007490
90	0,009187	2,571	0,008633
70	0,011096	2,492	0,010289
50	0,013934	2,360	0,013060
30	0,018399	2,101	0,018989
10	0,025533	1,429	0,038202
4,2	0,043478	1,209	0,032750

TABLEAU 6

Spectres des niveaux d'énergie électroniques observés et calculés avec

$$F_2 = 161 \text{ cm}^{-1}, F_4 = 30,2 \text{ cm}^{-1}, F_6 = 3,35 \text{ cm}^{-1}, 5f = 1\,500 \text{ cm}^{-1}$$

$$A r^4 = -1\,229 \text{ cm}^{-1}, B r^6 = 521 \text{ cm}^{-1}$$

Symétrie	Niveau calculé	Niveau observé	Symétrie	Niveau calculé	Niveau observé
1	40 586		1	9 159	9 132
5	26 744		3	8 708	8 928
1	25 061		4	8 509	8 658
4	22 440		5	9 276	8 453
3	21 440	21 740	2	7 302	
5	20 596	20 410	5	7 236	7 097
2	20 125		3	6 990	
4	18 912	19 530	5	6 245	6 203
5	18 826		4	5 925	5 917
3	18 591		4	5 074	
1	17 888	17 670	5	3 360	
5	17 027	17 035	3	2 078	
4	16 991		3	1 610	
3	16 802		4	261	
3	15 247		5	8	
2	14 888		1	0	fondamental
1	14 590	14 503			
5	13 273				
4	13 199				
5	11 578				
5	11 448				
4	10 654				
3	10 500				
1	10 332				

III.4.c) Susceptibilité magnétique d'un ion de configuration f^2 en champ cristallin cubique

La susceptibilité magnétique de poudre de $U(NCS)_8 T_4$ présente une variation thermique inhabituelle (cf. paragraphe III.4.b) que nous avons cherché à interpréter simultanément avec le spectre optique.

Le souci d'interpréter ces deux types de données de façon cohérente, comme dans le cas de l'uranium (V) nous a conduit à un calcul sans approximation pour la configuration f^2 en champ cubique qui impliquait d'abord le calcul de nombreux éléments de matrice dans une base bien choisie. L'article ci-dessous expose le choix de la base d'états de la configuration f^2 , le calcul des niveaux d'énergie électronique et de la susceptibilité magnétique, ainsi que les critères d'ajustement retenus (l'article est complété par deux tableaux n° 5 et 6).

Niveaux d'énergie électronique et susceptibilité magnétique des ions de configuration f^2 en champ cristallin cubique

Edgar Soulié

Service de Chimie Physique, Division de Chimie, C.E.N. Saclay, Gif-sur-Yvette

Gordon Goodman

Communauté \mathcal{R} , Downers Grove, Illinois 60 515, Etats-Unis
Box 422

Reçu le 16 juin 1975/24 octobre 1975

Electronic Energy Levels and Magnetic Susceptibility of Ions with f^2 Configuration in a Cubic Crystal Field

Unambiguous assignment of the bands observed in visible absorption spectra of ions with configuration f^2 being sometimes difficult, magnetic susceptibility offers an alternative to the determination of the crystal field parameters along with the free ion parameters. In the case of a point symmetry group O_h or T_d , the powder magnetic susceptibility provides sufficient information. A program has been written which calculates the magnetic susceptibility of an ion with configuration f^2 in a cubic environment, and adjusts the above-mentioned parameters in order to fit the calculated to the observed susceptibility. Sum rules and limiting cases provide with a check of the correctness of the calculation.

Key words: f^2 configuration – Magnetic susceptibility – Crystal field splitting patterns – Uranium (IV) thiocyanate ion

1. Introduction

Il est bien établi aujourd'hui qu'aux niveaux d'énergie des ions de terres rares (configuration $4f^n$) placés dans des matrices cristallines correspondent des fonctions d'onde qui diffèrent relativement peu, en général, des fonctions d'onde de l'ion libre. Au contraire, l'étude approfondie de l'ion hexachlorouranate(IV) par Satten, Schreiber et Wong [1] a clairement montré que dans le cas de cet ion de configuration $5f^2$, le champ cristallin est du même ordre de grandeur que le couplage spin-orbite. Une diagonalisation complète de l'hamiltonien électronique de la configuration f^2 :

$$\mathcal{H} = e^2/r_{12} + \zeta(\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1 + \vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2) + V(\vec{r}_1) + V(\vec{r}_2) \quad (1)$$

(où e^2/r_{12} représente la répulsion coulombienne entre les deux électrons, ζ la constante de couplage spin-orbite, \vec{l}_i et \vec{s}_i le moment angulaire orbital et le spin de l'électron i , $V(\vec{r}_i)$ le champ cristallin auquel est soumis l'électron i) est donc

nécessaire au calcul des niveaux d'énergie électronique et des fonctions d'onde de cette configuration.

Dans le cas d'un champ cristallin de symétrie ponctuelle O_h ou T_d , les éléments de matrice de cet hamiltonien s'expriment à l'aide de six paramètres ajustables $F_2, F_4, F_6, \zeta, A\langle r^4 \rangle, B\langle r^6 \rangle$ et de coefficients purement numériques [2].

Les six paramètres étant supposés connus, on calcule les niveaux d'énergie électronique en diagonalisant la matrice H de l'hamiltonien \mathcal{H} . Inversement, on peut entreprendre un ajustement de paramètres pour reproduire au mieux par le calcul les transitions électroniques internes à la configuration f^2 observées sur le spectre optique.

En analysant les spectres d'absorption optique du complexe $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$, pour lequel la symétrie O_h constitue une bonne approximation [3], nous espérons donc déterminer les paramètres de l'hamiltonien \mathcal{H} et par conséquent la structure électronique de la molécule. L'échec de cette tentative nous a conduits à nous servir de la susceptibilité magnétique pour suppléer en quelque sorte au défaut d'information du spectre optique. Aussi avons-nous entrepris le calcul complet de la susceptibilité magnétique pour un ion de configuration f^2 dans un champ cristallin de symétrie O_h ou T_d .

L'ajustement des paramètres de l'hamiltonien $\mathcal{H}_{\text{cubique}}$ résulte alors de la comparaison des valeurs calculées et observées de la susceptibilité magnétique qui, pour la symétrie ponctuelle cubique, est un scalaire: point n'est alors besoin de monocristal, la susceptibilité de poudre offrant toute l'information nécessaire.

Dans cet article, rappelant comment se pose le problème de l'interprétation des spectres optiques, nous analysons les difficultés parfois insurmontables de cette interprétation. Après une brève discussion sur la susceptibilité magnétique comme source d'information sur la structure électronique, nous décrivons en détail le choix d'une base de fonctions et le calcul de la susceptibilité.

Les erreurs et ambiguïtés présentées par les fonctions de base publiées auparavant [2] n'affectent pas les niveaux d'énergie. Toutefois, avant qu'on puisse étendre ces calculs aux propriétés magnétiques, il convient de bien considérer la question des phases des fonctions, et de faire un choix précis et clair. Enfin, l'application de ce calcul au complexe $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$ illustre la méthode suivie et démontre ses possibilités.

2. L'interprétation des spectres optiques des ions f^2

Dans le cas du praséodyme(III) [4], et parfois dans le cas de l'uranium(IV) [5], les transitions apparaissent bien groupées en "paquets de raies" correspondant aux multiplets excités $^{2S+1}L_J$. La Fig. 1 de la référence [5] illustre cette situation favorable, pour laquelle on peut déterminer les "paramètres d'ion libre" F_2, F_4, F_6, ζ à partir des énergies des barycentres des multiplets, et, séparément, les paramètres de champ cristallin d'après la décomposition de ces multiplets.

Mais plus fréquemment, la structure en multiplets n'est pas discernable. Par ailleurs, lorsque l'inversion est un élément de symétrie du champ cristallin, les transitions dipolaires électriques sont interdites. La présence de structures vibrationnelles où plusieurs raies vibroniques se substituent à la raie électronique

Ions de configuration f^2 en champ cristallin cubique

interdite permet parfois de repérer les positions des transitions électroniques pures et d'établir pour un nombre suffisant de ces transitions les représentations irréductibles associées aux niveaux excités.

Dans le cas des complexes de l'ion hexachlorourane(IV), cela a été rendu possible par l'étude très détaillée des transitions vibroniques observées et de leurs règles de sélection [7], grâce aussi à l'identification antérieure de la représentation irréductible associée au niveau d'énergie électronique fondamental, qui reposait déjà sur des mesures de susceptibilité magnétique [8].

Dans les cas moins favorables, le spectre d'absorption ne présente pas de raies bien séparées, même à basse température, et l'identification des représentations irréductibles associées aux différents niveaux n'est pas possible indépendamment du calcul.

On peut assigner des valeurs de départ raisonnables aux paramètres de Slater-Condon F_2, F_4, F_6 qui entrent dans le calcul de l'énergie de répulsion électronique, ainsi qu'à la constante du couplage spin-orbite $\zeta 5f$. Il est bien plus malaisé d'estimer *a priori* les deux paramètres du champ cristallin de symétrie cubique. En effet, d'un composé à l'autre, le degré de covalence de la liaison uranium-coordinat, et la distance de liaison changent avec la nature des coordinats, ce qui affecte les paramètres de champ cristallin.

Pour un choix initial raisonnable des paramètres de l'hamiltonien $\mathcal{H}_{\text{cubique}}$, on calcule¹ les niveaux d'énergie et on les compare aux positions des maxima du spectre d'absorption. L'indexation se fait alors en attribuant à un niveau observé la représentation irréductible du groupe O_h associée au niveau calculé le plus proche.

On peut alors passer à la seconde étape, à savoir l'ajustement des paramètres de l'hamiltonien selon un critère de moindres carrés [1, 10]. Mais très souvent, les valeurs finales d'un ou de plusieurs paramètres sont extérieures au domaine prévu, et physiquement invraisemblables. Par exemple, en ce qui concerne le paramètre F_2 de l'uranium(IV), nous nous attendons à ce que la valeur trouvée ne soit ni beaucoup plus grande, ni beaucoup plus petite que celles antérieurement déterminées pour différents composés de l'uranium(IV) [1, 11, 12]; aussi fixons-nous, un peu arbitrairement, les bornes inférieure et supérieure du domaine permis à 100 et 250 cm^{-1} respectivement.

On est donc amené à essayer de nouvelles identifications, jusqu'à ce que, d'une part, les paramètres aient un ordre de grandeur acceptable, et que d'autre part l'écart quadratique moyen entre les niveaux calculés et observés soit suffisamment petit, disons inférieur à une centaine de cm^{-1} .

Lorsqu'on ne parvient pas à reproduire par le calcul les énergies des transitions expérimentales avec un écart moyen acceptable après avoir essayé un bon nombre d'indexations de ces transitions, ou lorsque deux ou plusieurs indexations également vraisemblables conduisent à des écarts quadratiques moyens très voisins, force est de conclure que l'interprétation du spectre optique a échoué.

¹ L'un de nous [6], ainsi que différents auteurs [2, 9-11] ont entrepris le calcul des éléments de matrice $\mathcal{H}_{\text{cubique}}$ dans différentes bases de fonctions et la diagonalisation de la matrice. Nous discutons plus loin du choix de la base.

E. Soulié et G. Goodman

3. L'analyse de la susceptibilité magnétique

Dans un tel cas, le recours à la loi de variation de la susceptibilité magnétique avec la température s'impose comme le moyen devant permettre de déterminer les niveaux d'énergie électroniques et les paramètres de champ cristallin. En effet, aucune indexation n'est nécessaire, et l'on peut d'autre part sans inconvénient ignorer initialement l'effet du couplage vibronique sur la susceptibilité magnétique.

Il est cependant nécessaire d'identifier soigneusement la contribution à la susceptibilité paramagnétique provenant de la configuration f^2 en la distinguant de la susceptibilité diamagnétique induite par le champ appliqué, et des contributions éventuelles de haute fréquence à la susceptibilité paramagnétique provenant des autres électrons de la molécule. Dans la mesure où la susceptibilité magnétique observée dépend beaucoup de la température, comme c'est le cas pour $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$, l'identification des contributions des états de la configuration f^2 ne pose guère de problème.

Pour les molécules dont la susceptibilité magnétique est, jusqu'à la température ambiante, indépendante de la température, comme UCl_6Cs_2 [8] ou PuF_6 [13], la séparation des différentes contributions à la susceptibilité magnétique est plus difficile, de sorte que la susceptibilité magnétique apporte une information bien moins précise, et donc moins utile à la détermination des paramètres énergétiques de la molécule. On peut néanmoins déterminer un ordre de grandeur des paramètres de champ cristallin en supposant connus les paramètres de l'ion libre.

Aussi avons nous écrit en langage FORTRAN un programme de calcul des niveaux d'énergie électronique et de la susceptibilité paramagnétique pour un ion de configuration f^2 placé dans un environnement de symétrie cubique. Nous décrivons ci-dessous les étapes de ce calcul.

4. Choix d'une base et diagonalisation de l'hamiltonien

La première étape consiste à diagonaliser l'hamiltonien \mathcal{H} , et à déterminer non seulement ses valeurs propres qui sont les niveaux d'énergie recherchés, mais encore ses fonctions propres, nécessaires au calcul de la susceptibilité magnétique, dans une base que l'on a choisie.

Nous commençons par examiner en détail le choix de la base, qui est très important pour la conduite du calcul, en particulier lorsqu'on a en vue un ajustement de paramètres qui implique de nombreuses itérations. Les fonctions de base qui simplifient l'expression des éléments de matrice sont les fonctions propres des moments angulaires orbital L , de spin S et total J . En outre, elles appartiennent à des espaces vectoriels sous-tendant les représentations irréductibles Γ du groupe O_h . Nous les notons $|f^2, S, L, J, \Gamma, \tilde{l}\rangle$. Il est nécessaire d'introduire un indice supplémentaire pour spécifier la fonction lorsque la dimension de la représentation est supérieure à 1. Abragam [14] a montré quel avantage il y a à introduire le spin fictif \tilde{l} ; la fonction $|f^2, S, L, J, \Gamma, \tilde{l}\rangle$ se transforme alors à l'aide des matrices canoniques de la représentation irréductible Γ dans les opérations de symétrie du groupe O_h .

Dans cette base, les éléments de matrice de la répulsion coulombienne e^2/r_{12} sont diagonaux; ce sont les énergies des sept termes spectroscopiques de la

Ions de configuration f^2 en champ cristallin cubique

configuration f^2 , qui s'expriment en fonction des trois paramètres de Slater-Condon, et sont tabulées par Condon et Shortley, Trefftz, et Judd [15]. Les éléments de matrice du couplage spin-orbite ont été calculés par Spedding [16] en vue de l'interprétation des spectres électroniques de praséodyme(III), et par Satten et Margolis [2]. Dans le Tab. 4 de leur article, Satten et Margolis adoptent une convention de signe inhabituelle sur les coefficients de Clebsch-Gordan lorsqu'ils expriment les fonctions propres du moment angulaire orbital total $|l_1=3, l_2=3, L, L_z\rangle$ à l'aide des produits de fonctions propres monoélectroniques $|l_1=3, l_2=3, l_{1z}, l_{2z}\rangle$.

Dans la mesure où l'on suit toujours cette convention inhabituelle de Satten et Margolis, aucune difficulté particulière ne surgit; on doit toutefois se rappeler que ce n'est pas la convention utilisée dans les tables de Rotenberg *et al.* [17]. Cependant, comme la plupart des travaux publiés se rapportant à la configuration f^2 en champ cubique s'appuient sur les tables antérieurement publiées par Satten et Margolis [2], nous avons choisi de maintenir leurs conventions inhabituelles lors du calcul des propriétés magnétiques après avoir soigneusement corrigé et complété leurs fonctions de base comme nous l'exposons ci-dessous.

Pour calculer les éléments de matrice du potentiel cristallin $V(r_1) + V(r_2)$ dans la base choisie, il faut déterminer comment les harmoniques cubiques $|J, \Gamma, \tilde{\Gamma}\rangle$ se décomposent sur les harmoniques sphériques $|J, J_z\rangle$. Le Tab. 1 de Satten et Margolis [2] explicite les expressions des harmoniques cubiques, mais sans faire usage du spin fictif pour étiqueter les fonctions. D'autre part, les fonctions qu'ils publient pour les deux représentations irréductibles Γ_4 du groupe O issues de la représentation irréductible \mathscr{D}_5 du groupe de toutes les rotations de l'espace n'engendrent pas deux sous-espaces invariants dans les opérations de symétrie du groupe O . On peut construire d'une infinité de façons les deux fonctions $|\mathscr{D}_5, a\Gamma_4, \tilde{0}\rangle$ et $|\mathscr{D}_5, b\Gamma_4, \tilde{0}\rangle$ qui se transforment de façon identique dans les opérations de symétrie du groupe O_h . Une fois ce choix fait, les fonctions $|\mathscr{D}_5, a\Gamma_4, \tilde{1}\rangle$ et $|\mathscr{D}_5, a\Gamma_4, -\tilde{1}\rangle$ d'une part, $|\mathscr{D}_5, b\Gamma_4, \tilde{1}\rangle$ et $|\mathscr{D}_5, b\Gamma_4, -\tilde{1}\rangle$ d'autre part sont déterminées. Si l'on pose, comme fait Margolis $|\mathscr{D}_5, a\Gamma_4, \tilde{0}\rangle = |\mathscr{D}_5, J_z=0\rangle$ on ne retrouve pas les deux autres fonctions qu'il associe à la représentation irréductible $a\Gamma_4$ (de même pour $b\Gamma_4$).

Plusieurs conventions sont possibles en ce qui concerne les signes des fonctions harmoniques cubiques, et même en ce qui concerne la définition de ces fonctions dans le cas des représentations Γ_4 apparaissant deux fois dans \mathscr{D}_5 et des représentations Γ_5 apparaissant deux fois dans \mathscr{D}_6 . Bien que Griffith [18] ait adopté la convention la plus naturelle, et tabulé sans erreur les harmoniques cubiques jusqu'à $J=6$, nous n'avons pas suivi sa convention mais celle de Satten et Margolis, de façon à pouvoir utiliser avec un minimum de modifications leur table (Tab. 3 de la Réf. [2]) des éléments de matrice du potentiel cristallin. Notre Tab. 1 corrige et complète le Tab. 1 de Satten et Margolis.

Les fonctions $|\mathscr{D}_5, a\Gamma_4 \pm \tilde{1}\rangle$ et $|\mathscr{D}_5, b\Gamma_4, \pm \tilde{1}\rangle$ n'étant pas nécessaires au calcul des éléments de matrice du potentiel cristallin, le Tab. 3 de la Réf. [2] corrigé par l'erratum ne comporte plus d'erreur.

Cependant, nous avons multiplié tous les éléments de matrice du potentiel de degré 4 par 33/8 et tous les éléments de matrice du potentiel de degré 6 par

E. Soulié et G. Goodman

Tab. 1. Les harmoniques cubiques exprimés en fonction des harmoniques sphériques de $J=0$ à $J=6$.

J	Etats propres du spin fictif
0	$\Gamma_1 \quad 0\rangle$
1	$\Gamma_4 \quad \begin{cases} \tilde{1}\rangle = 1\rangle \\ \tilde{0}\rangle = 0\rangle \\ -\tilde{1}\rangle = -1\rangle \end{cases}$
2	$\Gamma_3 \quad \begin{cases} \Gamma_3, \theta\rangle = 0\rangle & \Gamma_3, \varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 2\rangle + -2\rangle\} \\ \Gamma_5, \tilde{1}\rangle = -1\rangle & \Gamma_5, \tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 2\rangle - -2\rangle\} \\ \Gamma_5, -\tilde{1}\rangle = - +1\rangle \end{cases}$
3	$\Gamma_2 \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 2\rangle - -2\rangle\}$ $\Gamma_4 \quad \begin{cases} \Gamma_4, \tilde{1}\rangle = -\sqrt{\frac{3}{8}} 1\rangle - \sqrt{\frac{5}{8}} -3\rangle \\ \Gamma_4, \tilde{0}\rangle = 0\rangle \\ \Gamma_4, -\tilde{1}\rangle = -\sqrt{\frac{3}{8}} -1\rangle - \sqrt{\frac{5}{8}} 3\rangle \end{cases}$ $\Gamma_5 \quad \begin{cases} \Gamma_5, \tilde{1}\rangle = \sqrt{\frac{5}{8}} -1\rangle - \sqrt{\frac{3}{8}} 3\rangle \\ \Gamma_5, \tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 2\rangle + -2\rangle\} \\ \Gamma_5, -\tilde{1}\rangle = \sqrt{\frac{5}{8}} 1\rangle - \sqrt{\frac{3}{8}} -3\rangle \end{cases}$
4	$\Gamma_1 \quad \frac{1}{\sqrt{24}} \{\sqrt{14} 0\rangle + \sqrt{5} 4\rangle + \sqrt{5} -4\rangle\}$ $\Gamma_3 \quad \begin{cases} \Gamma_3, \theta\rangle = \frac{1}{\sqrt{24}} \{-\sqrt{10} 0\rangle + \sqrt{7} 4\rangle + \sqrt{7} -4\rangle\} \\ \Gamma_3, \varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 2\rangle + -2\rangle\} \end{cases}$ $\Gamma_4 \quad \begin{cases} \Gamma_4, \tilde{1}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{8}} -3\rangle - \sqrt{\frac{7}{8}} 1\rangle \\ \Gamma_4, \tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 4\rangle - -4\rangle\} \\ \Gamma_4, -\tilde{1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} 3\rangle + \sqrt{\frac{7}{8}} -1\rangle \end{cases}$

Ions de configuration f^2 en champ cristallin cubique

Tab. 1—suite

J	Etats propres du spin fictif
4	$\begin{cases} D_4, \Gamma_5, \tilde{1}\rangle = \sqrt{\frac{7}{8}} 3\rangle - \sqrt{\frac{1}{8}} -1\rangle \\ \Gamma_5 \begin{cases} D_4, \Gamma_5, \tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{ 2\rangle - -2\rangle\} \\ D_4, \Gamma_5, -\tilde{1}\rangle = -\sqrt{\frac{7}{8}} -3\rangle + \sqrt{\frac{1}{8}} 1\rangle \end{cases} \end{cases}$
5	$\begin{cases} \Gamma_3 \begin{cases} \Gamma_3, 0\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}\{ 4\rangle - -4\rangle\} \\ \Gamma_3, \varepsilon\rangle = +\frac{1}{\sqrt{2}}\{ 2\rangle - -2\rangle\} \end{cases} \\ \Gamma_{4a} \begin{cases} D_5, \Gamma_4 a, \tilde{1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{128}}\{\sqrt{30} 1\rangle + \sqrt{35} -3\rangle + \sqrt{63} 5\rangle\} \\ D_5, \Gamma_4 a, \tilde{0}\rangle = 0\rangle \\ D_5, \Gamma_4 a, -\tilde{1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{128}}\{\sqrt{30} -1\rangle + \sqrt{35} 3\rangle + \sqrt{63} -5\rangle\} \end{cases} \\ \Gamma_{4b} \begin{cases} D_5, \Gamma_{4b}, \tilde{1}\rangle = \frac{\sqrt{10}}{16} 5\rangle + \frac{\sqrt{84}}{16} 1\rangle - \frac{\sqrt{162}}{16} -3\rangle \\ D_5, \Gamma_{4b}, \tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{ 4\rangle + -4\rangle\} \\ D_5, \Gamma_{4b}, -\tilde{1}\rangle = \frac{\sqrt{10}}{16} -5\rangle + \frac{\sqrt{84}}{16} -1\rangle - \frac{\sqrt{162}}{16} 3\rangle \end{cases} \\ \Gamma_5 \begin{cases} D_5, \Gamma_5, \tilde{1}\rangle = \sqrt{\frac{15}{32}} -5\rangle - \sqrt{\frac{14}{32}} -1\rangle - \sqrt{\frac{3}{32}} 3\rangle \\ D_5, \Gamma_5, \tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{ 2\rangle + -2\rangle\} \\ D_5, \Gamma_5, -1\rangle = \sqrt{\frac{15}{32}} 5\rangle - \sqrt{\frac{14}{32}} 1\rangle - \sqrt{\frac{3}{32}} -3\rangle \end{cases} \end{cases}$
6	$\begin{cases} \Gamma_1 \sqrt{\frac{2}{16}} 0\rangle - \sqrt{\frac{7}{16}} 4\rangle - \sqrt{\frac{7}{16}} -4\rangle \\ \Gamma_2 \sqrt{\frac{5}{32}}\{ 6\rangle + -6\rangle\} - \sqrt{\frac{11}{32}}\{ 2\rangle + -2\rangle\} \\ \Gamma_3 \begin{cases} \Gamma_3, \theta\rangle = \sqrt{\frac{14}{16}} 0\rangle + \frac{1}{4} 4\rangle + \frac{1}{4} -4\rangle \\ \Gamma_3, \varepsilon\rangle = \sqrt{\frac{5}{32}}\{ 2\rangle + -2\rangle\} + \sqrt{\frac{11}{32}}\{ 6\rangle + -6\rangle\} \end{cases} \end{cases}$

E. Soulié et G. Goodman

Tab. 1—suite

<i>J</i>	Etats propres du spin fictif
	$\Gamma_4 \begin{cases} D_6, \Gamma_4, \tilde{1}\rangle = -\sqrt{\frac{11}{32}} 5\rangle + \sqrt{\frac{6}{32}} 1\rangle - \sqrt{\frac{15}{32}} -3\rangle \\ D_6, \Gamma_4, \tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{ 4\rangle - -4\rangle\} \\ D_6, \Gamma_4, -1\rangle = \sqrt{\frac{11}{32}} -5\rangle - \sqrt{\frac{6}{32}} -1\rangle + \sqrt{\frac{15}{32}} 3\rangle \end{cases}$
6	$\Gamma_{5a} \begin{cases} D_6, \Gamma_{5a}, \tilde{1}\rangle = \frac{7\sqrt{2}}{16} -1\rangle + \frac{5\sqrt{5}}{16} 3\rangle - \frac{\sqrt{33}}{16} -5\rangle \\ D_6, \Gamma_{5a}, \tilde{0}\rangle = -\sqrt{\frac{5}{32}}\{ 2\rangle - -2\rangle\} + \sqrt{\frac{11}{32}}\{ 6\rangle - -6\rangle\} \\ D_6, \Gamma_{5a}, -\tilde{1}\rangle = -\frac{7\sqrt{2}}{16} 1\rangle - \frac{5\sqrt{5}}{16} -3\rangle + \frac{\sqrt{33}}{16} 5\rangle \end{cases}$
	$\Gamma_{5b} \begin{cases} D_6, \Gamma_{5b}, \tilde{1}\rangle = \frac{\sqrt{110}}{16} -1\rangle - \frac{\sqrt{11}}{16} 3\rangle + \frac{3\sqrt{15}}{16} -5\rangle \\ D_6, \Gamma_{5b}, \tilde{0}\rangle = \sqrt{\frac{11}{32}}\{ 2\rangle - -2\rangle\} + \sqrt{\frac{5}{32}}\{ 6\rangle - -6\rangle\} \\ D_6, \Gamma_{5b}, -\tilde{1}\rangle = -\frac{\sqrt{110}}{16} 1\rangle + \frac{\sqrt{11}}{16} -3\rangle - \frac{3\sqrt{15}}{16} 5\rangle \end{cases}$

429/80, car cela simplifie notablement l'expression de ces éléments de matrice. Mais surtout, si l'on diagonalise successivement les matrices du potentiel cristallin de degré 4 et du potentiel cristallin de degré 6 ainsi modifiées, on obtient des valeurs propres qui sont toutes entières. En effet, ces valeurs propres sont chacune la somme de deux valeurs propres de la matrice du potentiel cristallin monoélectronique de même degré*, et les valeurs propres des matrices du potentiel cristallin monoélectronique de degré 4 et du potentiel cristallin monoélectronique de degré 6 sont entières lorsque l'on multiplie les paramètres $A\langle r^4 \rangle$ et $B\langle r^6 \rangle$ de Satten et Margolis par 8/33 et par 80/429 respectivement. En posant :

$$V_{4c} = 8/33 A\langle r^4 \rangle \text{ et } V_{6c} = 80/429 B\langle r^6 \rangle^2$$

les énergies des niveaux de la configuration f^1 en champ cristallin cubique ont pour expression :

$$E(\Gamma_2) = -12 \cdot V_{4c} + 48 \cdot V_{6c}$$

$$E(F_5) = -2 \cdot V_{4c} - 36 \cdot V_{6c}$$

$$E(\Gamma_4) = 6 \cdot V_{4c} + 20 \cdot V_{6c}$$

L'obtention de ces valeurs propres entières constitue une vérification sûre et simple du programme de calcul, qui eût épargné à Gruber et Hecht [11] de refaire

* Nos paramètres V_{4c} et V_{6c} s'identifient aux paramètres b_4 et $-b_6$ respectivement, définis par : Edelstein, N., Brown, D., Whittaker, B.: Inorg. Chem. 13, 563 (1974).

Ions de configuration f^2 en champ cristallin cubique

à titre de vérification le calcul des valeurs propres de l'énergie dans une autre base donnée par Goodman [6].

La base de fonctions ayant été définie, et les éléments de matrice des termes de l'hamiltonien \mathcal{H} calculés en fonction des six paramètres $F_2, F_4, F_6, \zeta, V_{4c}$ et V_{6c} , on diagonalise les cinq matrices différentes auxquelles se réduit la matrice de dimension 91 de l'hamiltonien $\mathcal{H}_{\text{cubique}}$ pour la configuration. Nous notons $E_i^{(0)}$ les valeurs propres et ψ_i les fonctions propres de \mathcal{H} . L'hamiltonien Zeeman $H \cdot Z = \beta H \cdot (L_z + 2S_z)$ peut alors être introduit comme une perturbation. Rappelons que cet opérateur se transforme comme une composante de vecteur dans les opérations de symétrie du groupe O et sous-tend donc la représentation Γ_4 . L'élément de matrice $\langle \varphi_i | Z | \varphi_j \rangle$ est non nul si le produit des représentations irréductibles Γ_i et Γ_j associées aux fonctions ψ_i et ψ_j contient Γ_4 . La perturbation Zeeman du premier ordre est non nulle seulement pour les triplets Γ_4 et Γ_5 . Grâce au choix de fonctions propres du spin fictif, elle est en outre diagonale.

La susceptibilité paramagnétique molaire exprimée en u.e.m.c.g.s. est donnée par la formule de Van Vleck [19] (\mathcal{N} = nombre d'Avogadro, k = constante de Boltzmann, β = magnéton de Bohr):

$$\chi(T) = \mathcal{N} \sum_{\text{états } i} \left\{ \frac{(E_i^{(1)})^2}{kT} - 2E_i^{(2)} \right\} \exp \left(-\frac{E_i^{(0)}}{kT} \right) / \sum_{\text{états } i} \exp \left(-\frac{E_i^{(0)}}{kT} \right)$$

où $E_i^{(1)} = \langle \psi_i | Z | \psi_i \rangle = \beta \langle \psi_i | L_z + 2S_z | \psi_i \rangle$

donne la perturbation Zeeman du premier ordre compte tenu de la remarque ci-dessus. La relation:

$$E_i^{(2)} = \sum_{\substack{\text{états } j \text{ tels que} \\ E_j^{(0)} \neq E_i^{(0)}}} \frac{|\langle \psi_i | Z | \psi_j \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

donne la perturbation Zeeman du second ordre.

Si l'on convient d'exprimer les énergies $E_i^{(0)}$ en degrés Kelvin, et si l'on pose:

$$\varepsilon_i^{(1)} = \langle \psi_i | L_z + 2S_z | \psi_i \rangle$$

$$\varepsilon_i^{(2)} = \sum_{j(E_j^{(0)} \neq E_i^{(0)})} \frac{|\langle \psi_i | L_z + 2S_z | \psi_j \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

la formule de Van Vleck s'écrit sous la forme plus commode:

$$\chi(T) = \mathcal{N} \frac{\beta^2}{k} \sum_i \left[\frac{(\varepsilon_i^{(1)})^2}{T} - 2\varepsilon_i^{(2)} \right] \exp \left(-\frac{E_i^{(0)}}{T} \right) / \sum_i \exp \left(-\frac{E_i^{(0)}}{T} \right)$$

où les sommes portent sur des expressions sans dimension. En pratique on décompose les sommes sur le numérateur et sur le dénominateur en cinq sommes portant sur les états sous-tendant respectivement les cinq représentations irréductibles $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ du groupe O .

Pour les états non magnétiques sous-tendant Γ_1, Γ_2 ou Γ_3 , on a vu que $\varepsilon_i^{(1)}$ est nul. Pour les représentations Γ_3, Γ_4 et Γ_5 de dimension supérieure à un, auxquelles sont associés des niveaux d'énergie dégénérés, il est commode de remplacer la sommation sur les états sous-tendant une représentation par une

E. Soulié et G. Goodman

double sommation sur les niveaux d'énergie, puis sur les valeurs du spin fictif. La règle de sélection que nous évoquions plus haut nous permet de restreindre la liste des éléments de matrice à calculer pour déterminer les perturbations du second ordre $\varepsilon_i^{(2)}$: par exemple si ψ_i sous-tend Γ_1 , la sommation ne porte que sur les fonctions ψ_j sous-tendant la représentation Γ_4 , tandis que si ψ_i sous-tend Γ_4 , la sommation porte sur les fonctions ψ_j sous-tendant les représentations $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4$ et Γ_5 .

Nous avons tabulé, Tab. 2, les éléments de matrice non nuls de l'opérateur $L_z + 2S_z$ dans la base de fonctions $|f^2, S, L, J, \Gamma, \tilde{\Gamma}\rangle$. En dehors des règles de sélection particulières au groupe O_h ou T_d , il existe la règle de sélection

$$|f^2, S, L, J, \Gamma, \tilde{\Gamma}|L_z + 2S_z|f^2, S', L', J', \Gamma', \tilde{\Gamma}'\rangle \\ = 0 \text{ si } S' \neq S, \text{ ou si } L' \neq L \text{ ou si } |J' - J| > 1$$

Dans son livre [20], Wybourne donne les formules nécessaires au calcul des éléments de matrice non nuls (formules (4-4), (4-5) et (4-6) page 98) de l'opérateur $L_z + 2S_z$ dans la base des fonctions $|S, L, J, J_z\rangle$.

Il n'est pas nécessaire de tabuler les éléments de matrice suivants où $\alpha, \beta, \gamma, \alpha', \beta', \gamma'$ représentent des multiplets de la configuration

$$\begin{aligned} &\langle \alpha, \Gamma_4, -\tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | \alpha', \Gamma_4, -\tilde{\Gamma} \rangle \quad \text{ou} \\ &\langle \beta, \Gamma_5, -\tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | \beta', \Gamma_5, -\tilde{\Gamma} \rangle \quad \text{ou encore} \\ &\langle \gamma, \Gamma_4, -\tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | \gamma', \Gamma_5, \tilde{\Gamma} \rangle \end{aligned}$$

car dans n'importe quelle base de fonctions se transformant suivant les matrices canoniques des représentations du groupe O_h , il existe les relations:

$$\begin{aligned} \langle n, \Gamma_4, -\tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | n', \Gamma_4, -\tilde{\Gamma} \rangle &= -\langle n, \Gamma_4, \tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | n', \Gamma_4, \tilde{\Gamma} \rangle \\ \langle p, \Gamma_4, -\tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | p', \Gamma_5, \tilde{\Gamma} \rangle &= +\langle p, \Gamma_4, \tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | p', \Gamma_5, -\tilde{\Gamma} \rangle \\ \langle r, \Gamma_5, -\tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | r', \Gamma_5, -\tilde{\Gamma} \rangle &= -\langle r, \Gamma_5, \tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | r', \Gamma_5, \tilde{\Gamma} \rangle \end{aligned}$$

On peut alors calculer effectivement les éléments de matrice $\langle \psi_i | L_z + 2S_z | \psi_j \rangle$. Nous démontrons dans l'appendice, cinq règles de somme permettant de vérifier ces calculs:

$$\sum_{\psi \in \Gamma_i} \sum_{\varphi} |\langle \psi | L_z + 2S_z | \varphi \rangle| = S(\Gamma_i) \text{ avec}$$

$$S(\Gamma_1) = 168/3 \quad S(\Gamma_2) = 116/3 \quad S(\Gamma_3) = 448/3 \quad S(\Gamma_4) = 256 \quad S(\Gamma_5) = 340.$$

On peut enfin vérifier dans différents cas limites le calcul de la susceptibilité magnétique elle-même:

a) lorsque la température devient très élevée, la susceptibilité rejoint asymptotiquement celle d'une configuration f^2 dégénérée valant $\chi_{(T)} = (\mathcal{N}\beta^2/kT) \cdot (120/13)$. A cette expression correspond la valeur $T \cdot \chi_{(T)} = 3,46279$

b) si l'on suppose que les paramètres de Slater-Condon ont leurs valeurs habituelles ($F_2 \simeq 180$, $F_4 \simeq 35$, $F_6 \simeq 4$), et que les paramètres de champ cristallin et la constante de couplage spin-orbite sont très petits ($\simeq 10^{-8}$), la susceptibilité

Ions de configuration f^2 en champ cristallin cubique

magnétique dans un domaine allant au moins de 10^{-3} à 10 Kelvins est celle d'un terme 3H dégénéré: $T \cdot \chi_{(T)} = \mathcal{N} \beta^2 / k \cdot 1254/99 = 4,75171$

c) si l'on prend $F_2 = 18000$, $F_4 = 3500$, $F_6 = 400$, $\zeta = 100$, $V_{4c} = 10^{-4}$, $V_{6c} = 10^{-4}$, le multiplet fondamental 3H_4 est bien isolé des multiplets excités, et quasiment dégénéré. La susceptibilité calculée dans un domaine allant au moins de 10^{-1} à 1 K est celle du multiplet 3H_4 dégénéré: $T \cdot \chi_{(T)} = \mathcal{N} \beta^2 / k \cdot 64/15 = 1,60058$.

Nous sommes alors en mesure de calculer les niveaux optiques d'une part, la susceptibilité magnétique à une température donnée d'autre part, et de comparer les valeurs calculées aux résultats expérimentaux. Le programme d'affinement statistique par régression non linéaire de M. Borne, F. Bibian et M. Tournarie nous permet d'ajuster les paramètres dont dépendent nos observations: F_2 , F_4 , F_6 , ζ , V_{4c} et V_{6c} . Ce programme, dont Tournarie [21] a exposé le principe, minimise

la somme des carrés des écarts réduits $\frac{y_{\text{observé}} - y_{\text{calculé}}}{\Delta y}$ où Δy est l'incertitude sur

l'observation y . On peut donc ajuster les paramètres en tenant compte à la fois des niveaux optiques et des valeurs de la susceptibilité magnétique. On peut aussi ne tenir compte que des niveaux optiques en augmentant artificiellement les

Tab. 2. Eléments de matrice de l'opérateur $L_z + 2S_z$

Représentation $\Gamma_4, \tilde{0}$													
Représentation Γ_1		1I_6	3H_6	$^3H_{5b}$	$^3H_{5a}$	3H_4	1G_4	3F_4	3F_3	3P_1			
	1I_6	$-\sqrt{14}$	0	0	0	0	0	0	0	0			
	3H_6	0	$-\frac{7}{3}\sqrt{\frac{7}{2}}$	$-\frac{5}{6}\sqrt{\frac{7}{22}}$	$\sqrt{\frac{5}{88}}$	0	0	0	0	0			
	3H_4	0	0	$\frac{3}{\sqrt{110}}$	$\sqrt{\frac{7}{22}}$	$\frac{8}{\sqrt{15}}$	0	0	0	0			
	1G_4	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{20}{3}}$	0	0	0			
	3F_4	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{125}{12}}$	$\frac{1}{2}$	0			
	3P_0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$			
1S_0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
Représentation $\Gamma_5, \tilde{0}$													
Représentation Γ_2		$^1I_{6b}$	$^1I_{6a}$	$^3H_{6b}$	$^3H_{6a}$	3H_5	3H_4	1G_4	3F_4	3F_3	3F_2	1D_2	3P_2
	1I_6	$\frac{1}{2}$	$\frac{55}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3H_6	0	0	$\frac{7}{12}$	$\frac{7\sqrt{55}}{12}$	$-\sqrt{\frac{5}{18}}$	0	0	0	0	0	0	0
	3F_3	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{9}{28}}$	$\frac{13}{6}$	$\sqrt{\frac{20}{63}}$	0	0

Représentation $\Gamma_4, \tilde{0}$

Représentation Γ_3, ε

[illegible]

Ions de configuration f^2 en champ cristallin cubique

Tab. 2—suite

Représentation $\Gamma_4, \tilde{\Gamma}$									
	1I_6	3H_6	$^3H_{5b}$	$^3H_{5a}$	3H_4	1G_4	3F_4	3F_3	3P_1
1I_6	$\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0
3H_6	0	$\frac{7}{12}$	$\frac{35}{24\sqrt{11}}$	$-\sqrt{\frac{35}{704}}$	0	0	0	0	0
$^3H_{5b}$	0	$\frac{35}{24\sqrt{11}}$	$-\frac{341}{240}$	$\frac{31\sqrt{35}}{80}$	$-\sqrt{\frac{27}{550}}$	0	0	0	0
$^3H_{5a}$	0	$\sqrt{\frac{35}{704}}$	$\frac{31\sqrt{35}}{80}$	$\frac{31}{16}$	$-\sqrt{\frac{21}{110}}$	0	0	0	0
3H_4	0	0	$-\sqrt{\frac{27}{550}}$	$-\sqrt{\frac{21}{110}}$	$\frac{2}{5}$	0	0	0	0
1G_4	0	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	0
3F_4	0	0	0	0	0	0	$\frac{5}{8}$	$\sqrt{\frac{15}{64}}$	0
3F_3	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{15}{64}}$	$-\frac{13}{8}$	0
3P_1	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{3}{2}$

Représentation $\Gamma_4, \tilde{\Gamma}$									
	1I_6	3H_6	$^3H_{5b}$	$^3H_{5a}$	3H_4	1G_4	3F_4	3F_3	3P_1
$^1I_{6b}$	$\sqrt{\frac{165}{32}}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$^1I_{6a}$	$-\sqrt{\frac{243}{32}}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$^3H_{6b}$	0	$\frac{7}{6}\sqrt{\frac{165}{32}}$	$-\frac{7}{16}\sqrt{\frac{5}{6}}$	$-\frac{5}{16}\sqrt{\frac{7}{6}}$	0	0	0	0	0
$^3H_{6a}$	0	$-\frac{21\sqrt{3}}{\sqrt{128}}$	$\frac{15}{16\sqrt{66}}$	$-\frac{7}{16}\sqrt{\frac{35}{66}}$	0	0	0	0	0
3H_5	0	$-\frac{5}{4\sqrt{33}}$	$-\frac{31}{40\sqrt{3}}$	$\frac{31}{8}\sqrt{\frac{7}{15}}$	$\sqrt{\frac{72}{275}}$	0	0	0	0
3H_4	0	0	$\frac{3}{5}\sqrt{\frac{21}{22}}$	$-\sqrt{\frac{3}{110}}$	$-\sqrt{\frac{28}{25}}$	0	0	0	0
1G_4	0	0	0	0	0	$-\sqrt{\frac{7}{4}}$	0	0	0
3F_4	0	0	0	0	0	0	$-\sqrt{\frac{175}{64}}$	$\sqrt{\frac{15}{448}}$	0

E. Soulié et G. Goodman

Tab. 2—suite

Représentation $\Gamma_4, \tilde{\Gamma}$													
Représentation $\Gamma_5, -\tilde{\Gamma}$		1I_6	3H_6	$^3H_{5b}$	$^3H_{5a}$	3H_4	1G_4	3F_4	3F_3	3P_1			
	3F_3	0	0	0	0	0	0	$-\frac{3}{8}$	$-\frac{\sqrt{2535}}{24}$	0			
	3F_2	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{4}{21}}$	0			
	1D_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
	3P_2	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$			
Représentation $\Gamma_5, \tilde{\Gamma}$													
Représentation $\Gamma_5, \tilde{\Gamma}$		$^1I_{6b}$	$^1I_{6a}$	$^3H_{6b}$	$^3H_{6a}$	3H_5	3H_4	1G_4	3F_4	3F_3	3F_2	1D_2	3P_2
	$^1I_{6b}$	$-\frac{47}{16}$	$\frac{\sqrt{55}}{16}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$^1I_{6a}$	$\frac{\sqrt{55}}{16}$	$\frac{7}{16}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$^3H_{6b}$	0	0	$-\frac{329}{96}$	$\frac{7\sqrt{55}}{96}$	$-\sqrt{\frac{5}{1152}}$	0	0	0	0	0	0	0
	$^3H_{6a}$	0	0	$\frac{7\sqrt{55}}{96}$	$\frac{49}{96}$	$-\sqrt{\frac{275}{1152}}$	0	0	0	0	0	0	0
	3H_5	0	0	$-\sqrt{\frac{5}{1152}}$	$-\sqrt{\frac{275}{1152}}$	$-\frac{31}{12}$	0	0	0	0	0	0	0
	3H_4	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
	1G_4	0	0	0	0	0	0	$\frac{5}{2}$	0	0	0	0	0
	3F_4	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{25}{8}$	$-\sqrt{\frac{81}{448}}$	0	0	0
	3F_3	0	0	0	0	0	0	0	$-\sqrt{\frac{81}{448}}$	$\frac{13}{24}$	$\sqrt{\frac{20}{63}}$	0	0
	3F_2	0	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{20}{63}}$	$-\frac{2}{3}$	0	0
	1D_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0
	3P_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{3}{2}$

incertitudes sur les valeurs expérimentales de la susceptibilité, ou procéder inversement. A chaque fois, le minimum de la somme des carrés des écarts réduits nous donne une idée de la qualité de l'ajustement, tandis que la variation de cette somme avec les paramètres au voisinage des valeurs optima de ces paramètres renseigne sur la précision avec laquelle on connaît les paramètres recherchés.

Ions de configuration f^2 en champ cristallin cubique

5. Application au complexe $\text{U(NCS)}_8 [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4$

Ce complexe cristallisant dans le groupe spatial D_{4h}^{17} , le groupe de symétrie ponctuelle du site occupé par l'uranium est D_{4h} . Néanmoins, les coordinats thiocyanate sont alignés sur les quatre diagonales d'un cube presque parfait, de sorte que l'hypothèse d'un champ cristallin de symétrie O_h constitue sûrement une assez bonne approximation.

L'interprétation des spectres d'absorption dans le domaine visible et proche infrarouge, enregistrés sur poudre à 293 K, 77 K et 4, 2 K s'est avérée impossible: aucun des essais d'ajustement de certains niveaux calculés aux maxima ou à certains maxima d'absorption du spectre visible et proche infrarouge, n'a donné de résultat vraiment meilleur que les autres selon le critère de moindres carrés rappelé ci-dessus. D'autre part l'obtention systématique d'un niveau fondamental non magnétique associé à une représentation Γ_1 ou Γ_3 est en contradiction avec le moment magnétique effectif expérimental non nul dans tout le domaine allant de 4, 2 à 300 K [22].

Le moment magnétique effectif à basse température de ce complexe (Fig. 1) implique au voisinage (à quelques cm^{-1}) d'un niveau Γ_5 la présence d'un niveau non magnétique Γ_1 ou Γ_3 qu'aucune des tentatives d'ajustement des niveaux optiques ne permettait de retrouver. Valant 1,209 à 4, 2 K, il est en effet plus grand que la plus grande valeur possible (0,884) pour un niveau de moment angulaire total $J=4$ sous-tendant la représentation irréductible Γ_4 ; il est plus petit que la plus petite valeur possible (2,828) pour un niveau ($J=4$, Γ_5).

En ajustant les paramètres de l'hamiltonien $\mathcal{H}_{\text{cubique}}$ pour que la variation thermique calculée de la susceptibilité paramagnétique reproduise au mieux la variation expérimentale³, nous nous attendions à voir vérifiées la prédiction ci-dessus. C'est bien ce qu'il advint. Mais nous dûmes introduire des "pseudo-observations" à savoir les valeurs des rapports des paramètres de Slater-Condon F_4/F_2 et F_6/F_2 , ainsi que le rapport des paramètres de champ cristallin V_{6c}/V_{4c} . En effet, on ne pouvait rendre compte des valeurs observées en bloquant les paramètres de l'ion libre, mais d'autre part, l'ajustement de ces paramètres à partir des seules valeurs de la susceptibilité magnétique débouchait sur des paramètres incertains ou peu vraisemblables. Il s'avère que les rapports F_4/F_2 et F_6/F_2 déterminés pour quelques composés d'uranium(IV) [1, 11, 12] ou pour PuF_6 [13] prennent des valeurs assez voisines d'un composé à l'autre comme le montre le Tab. 3.

Aussi avons-nous pris $F_4/F_2 = 0,209 \pm 0,040$ et $F_6/F_2 = 0,017 \pm 0,004$. Enfin la valeur de la "pseudo-observation" V_{6c}/V_{4c} fut prise, un peu arbitrairement, égale à $-0,25 \pm 0,09$; cette grande incertitude reflète la méconnaissance que nous avons *a priori* des paramètres de champ cristallin de l'uranium(IV) (cf. cas de l'uranocène [23]).

Finalement, nous obtenons pour résultat de l'ajustement des valeurs calculées aux susceptibilités expérimentales et aux "pseudo-observations" les paramètres suivants:

³ La susceptibilité expérimentale a été au préalable corrigée de la contribution diamagnétique du complexe, évaluée à $-0,000715 \text{ uemcg}$.

E. Soulié et G. Goodman

$$\begin{aligned} V_{4c} &= -297,9 \text{ cm}^{-1} & V_{6c} &= 97,14 \text{ cm}^{-1} \\ F_2 &= 161 \text{ cm}^{-1} & F_4 &= 30,2 \text{ cm}^{-1} & F_6 &= 3,35 \text{ cm}^{-1} & \zeta &= 1500 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (P)$$

Etant donné le caractère arbitraire des valeurs attribuées aux trois "pseudo-observations" et aux incertitudes correspondantes, nous avons refait un ajustement en doublant les valeurs des incertitudes supposées affecter les "pseudo-observations". F_2 , F_4 , F_6 prennent respectivement les valeurs 210 cm^{-1} , 31 cm^{-1} et $6,94 \text{ cm}^{-1}$, tandis que ζ ne bouge pratiquement pas; la variation de F_6 est trop considérable pour que la détermination des paramètres de l'ion libre puisse être considérée comme vraiment convaincante. Par contre, V_{4c} et V_{6c} qui augmentent respectivement de 10% et de 5% nous paraissent vraiment significatifs. Comme le relâchement des contraintes pesant sur les "pseudo-observations" n'améliore pratiquement pas la somme des carrés des écarts réduits, les paramètres donnés plus haut nous paraissent devoir être retenus, d'autant qu'ils

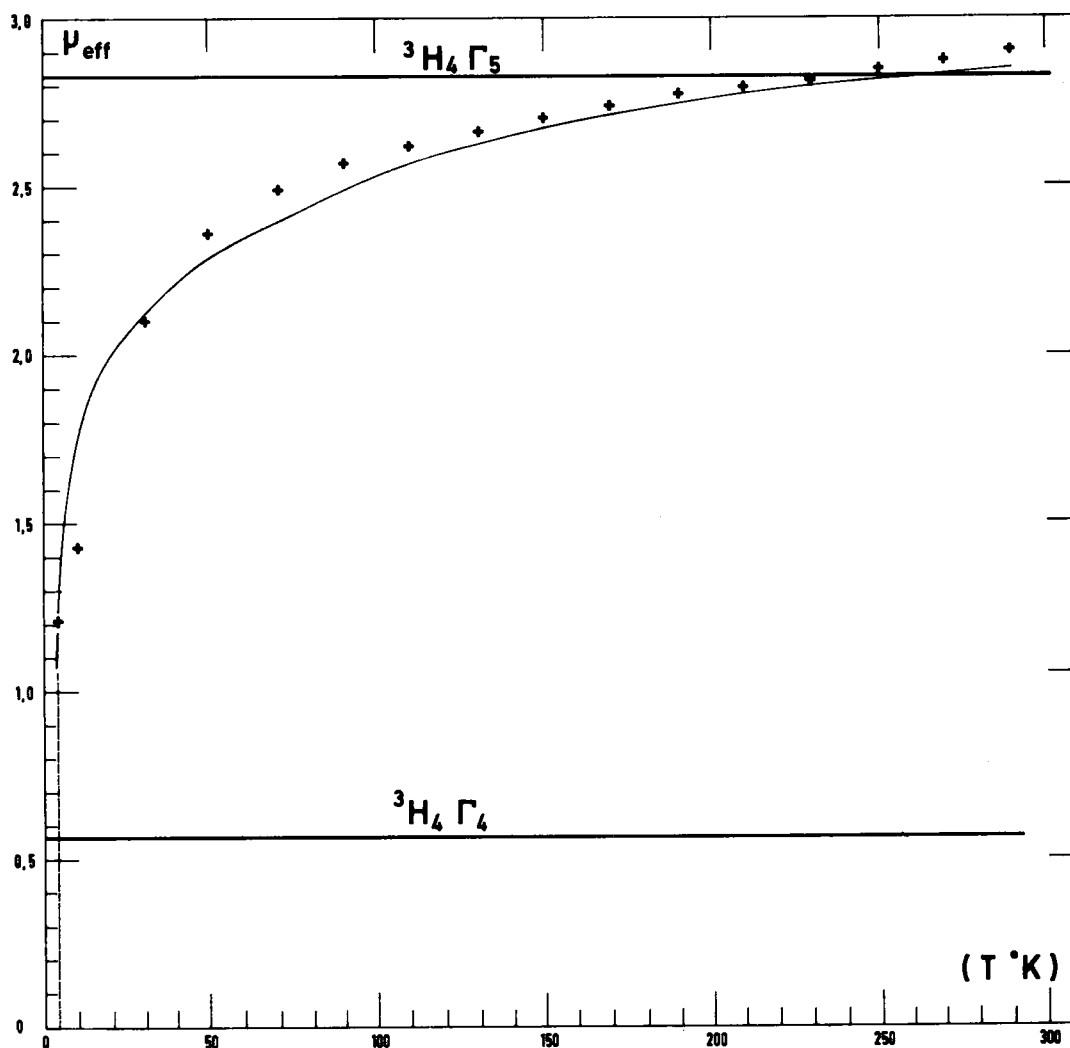


Fig. 1. Moment magnétique effectif du complexe $\text{U}(\text{NCS})_8[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4$ en fonction de la température. Les croix représentent les points expérimentaux, et la courbe continue les valeurs calculées avec les paramètres (P) du texte

Ions de configuration f^2 en champ cristallin cubique

Tab. 3. Valeurs expérimentales des rapports F_4/F_2 et F_6/F_2 pour quelques ions f^2

Composé référence	UCl ₆ Cs ₂ (1)	U(BH ₄) ₄ (12)	UCl ₄ (11)	PuF ₆ (6)
F_4/F_2	0,1767	0,1911	0,2876	0,1880
F_6/F_2	0,02079	0,02097	0,01451	0,01759

conduisent à une énergie calculée du niveau 1S_0 plus vraisemblable que lorsque l'on double les incertitudes des "pseudo-observations".

La Fig. 1 représente le moment magnétique effectif calculé avec les paramètres (P) en fonction de la température. Ce moment effectif calculé est en bon accord avec le moment effectif expérimental de 290 à 30 K. Au contraire, à 10 K et à 4, 2 K, le désaccord considérable indique vraisemblablement que la distorsion de symétrie D_{4h} du cube parfait n'est plus négligeable. D'autre part l'effet Jahn-Teller dynamique, lorsque le niveau fondamental présente une dégénérescence orbitale, contribue en principe à diminuer le moment magnétique effectif aux basses températures [24]. Il faudra bien entendu connaître la nature du niveau fondamental réel en symétrie D_{4h} avant de pouvoir discerner le rôle de l'effet Jahn-Teller dynamique sur la susceptibilité magnétique du complexe.

Cependant, la distorsion de symétrie D_{4h} et l'effet Jahn-Teller dynamique ont un rôle secondaire devant le champ cristallin cubique qui se trouve déterminé au moins en première approximation. Cette conclusion se trouve renforcée par le fait que les mêmes paramètres de champ cristallin et de couplage spin-orbite permettent de rendre assez bien compte du spectre d'absorption optique du complexe isomorphe de protactinium $\text{Pa}(\text{NCS})_8[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4$ [22]. Les paramètres (P) nous permettent également de prédire les énergies des transitions électroniques du complexe d'uranium [22], mais l'interprétation du spectre optique reste à faire.

6. Conclusion

Le calcul complet de la susceptibilité paramagnétique d'un ion de configuration f^2 dans un champ cristallin cubique, incorporé dans un programme d'ajustement statistique, permet en principe de déterminer les paramètres de l'hamiltonien \mathcal{H} à partir des mesures de susceptibilité magnétique. L'application au complexe $\text{U}(\text{NCS})_8[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4$ illustre la méthode suivie, qui fournit effectivement ces paramètres, et conduit par conséquent à la description approximative des niveaux d'énergie électronique de la molécule. Le modèle utilisé n'est qu'une approximation ne tenant pas compte des complications éventuelles suivantes: a) la distorsion du site cubique occupé par l'ion de configuration f^2 ; b) l'effet Jahn-Teller dynamique qui réduit les éléments de matrice du moment magnétique orbital; c) les interactions magnétiques ou d'échange entre les ions; d) l'interaction de configuration qui mélange les états d'autres configurations, fd en particulier, à la configuration f^2 .

E. Soulié et G. Goodman

Lorsque l'ajustement de paramètres ne permet pas de rendre compte de façon convenable de la susceptibilité expérimentale, l'un de ces effets au moins doit être pris en considération.

Le succès de la méthode exposée justifie son extension à des cas de symétrie un peu plus basse, en particulier si l'on dispose de monocristal. Après le cas de la symétrie O_h ou T_d , le cas de la symétrie D_{8h} rencontré avec l'uranocène [23] apparaît comme assez favorable: un seul paramètre supplémentaire est nécessaire. Au contraire, l'extension au cas de la symétrie C_{2v} , qui implique l'ajustement de neuf paramètres de champ cristallin au lieu de deux, semble actuellement hors de portée.

Appendice. Démonstration des règles de somme

Dans cet appendice, nous notons $|f^2, \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l}\rangle$ les fonctions de base notées $|f^2, S, L, J, \Gamma_i, \tilde{l}\rangle$ dans le corps de l'article. Il est nécessaire d'introduire l'indice α à cause des deux représentations Γ_4 issues de \mathcal{D}_5 (respectivement Γ_5) (respectivement \mathcal{D}_6).

Nous notons $|f^2, \Gamma_i, n, \tilde{l}\rangle$ la fonction propre de l'hamiltonien \mathcal{H} appartenant au nième niveau d'énergie associé à la représentation irréductible Γ_i ; dans toute la suite, nous omettons le symbole f^2 . On montre que:

$$|\Gamma_i, n, \tilde{l}\rangle = \sum_{\alpha} C_{\Gamma_i, n}^{\alpha} |\Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l}\rangle$$

Alors pour tout opérateur \mathcal{O} :

$$\begin{aligned} \sum_p |\langle \Gamma_i, n, \tilde{l} | \mathcal{O} | \Gamma_j, p, \tilde{x} \rangle|^2 = \\ \sum_p \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \sum_{\delta} C_{\Gamma_i, n}^{\alpha} C_{\Gamma_j, p}^{\beta} C_{\Gamma_i, n}^{\delta} C_{\Gamma_j, p}^{\gamma} \cdot \\ \langle \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} | \mathcal{O} | \Gamma_j, (2^{S+1}L_J)\beta, \tilde{x} \rangle \langle \Gamma_j, (2^{S+1}L_J)\delta, \tilde{x} | \mathcal{O} | \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\gamma, \tilde{l} \rangle \end{aligned} \quad (1)$$

En observant que: $\sum_p C_{\Gamma_j, p}^{\beta} C_{\Gamma_j, p}^{\gamma} = \delta(\beta, \gamma)$ (symbole de Kronecker)

nous mettons le second membre sous la forme:

$$\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} C_{\Gamma_i, n}^{\alpha} C_{\Gamma_i, n}^{\gamma} \langle \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} | \mathcal{O} | \Gamma_j, (2^{S+1}L_J)\beta, \tilde{x} \rangle^2 \quad (2)$$

Puis nous sommions sur les valeurs de \tilde{x} (quand il y en a plusieurs) et sur les représentations Γ_j . Sommer sur Γ_j, β et \tilde{x} revient à sommer sur les 91 fonctions de base de la configuration f^2 . La somme du second membre, de la forme $\sum_b |\langle a | \mathcal{O} | b \rangle|^2$ se met donc sous la forme: $\langle a | \mathcal{O}^2 | a \rangle$, et nous en déduisons l'égalité:

$$\sum_{\Gamma_j} \sum_{\tilde{x}} \sum_p |\langle \Gamma_i, n, \tilde{l} | \mathcal{O} | \Gamma_j, p, \tilde{x} \rangle|^2 = \sum_{\alpha} \sum_{\gamma} C_{\Gamma_i, n}^{\alpha} \langle \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} | \mathcal{O}^2 | \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\gamma, \tilde{l} \rangle \quad (3)$$

Enfin, nous sommions sur n et obtenons:

$$\sum_n \sum_{\Gamma_j} \sum_{\tilde{x}} \sum_p |\langle \Gamma_i, n, \tilde{l} | \mathcal{O} | \Gamma_j, p, \tilde{x} \rangle|^2 = \sum_{\alpha} \langle \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} | \mathcal{O}^2 | \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} \rangle \quad (4)$$

Supposons maintenant que \mathcal{O} est une composante d'un opérateur vectoriel. Nous observons d'autre part que:

$$\begin{aligned} \sum_{\tilde{l}} \langle \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} | \mathcal{O}_x^2 | \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} \rangle = \\ \sum_{\tilde{l}} \langle \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} | \mathcal{O}_x^2 | \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} \rangle = \\ \sum_{\tilde{l}} \langle \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} | \frac{\mathcal{O}_x^2 + \mathcal{O}_y^2 + \mathcal{O}_z^2}{3} | \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} \rangle \end{aligned} \quad (5)$$

Ions de configuration f^2 en champ cristallin cubique

d'où

$$\sum_i \sum_n \sum_{\tilde{l}} \sum_p |\langle \Gamma_i, n, \tilde{l} | \mathcal{O}_z | \Gamma_i, p, \tilde{x} \rangle|^2 = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \sum_i \langle \Gamma_i, (2S+1)L_J \rangle_{\alpha} | \tilde{l} | \mathcal{O}_x^2 + \mathcal{O}_y^2 + \mathcal{O}_z^2 | \Gamma_i, (2S+1)L_J \rangle_{\alpha} | \tilde{l} \rangle \quad (6)$$

Prenons alors $\vec{\mathcal{O}} \equiv \vec{L} + 2\vec{S}$, d'où :

$$\mathcal{O}_x^2 + \mathcal{O}_y^2 + \mathcal{O}_z^2 = \vec{L}^2 + 4\vec{S}^2 + 4\vec{L} \cdot \vec{S} = 2\vec{J}^2 + 2\vec{S}^2 - \vec{L}^2 \quad (7)$$

L'égalité (6) s'écrit alors, en désignant plus simplement par ψ et φ des fonctions propres de \mathcal{H} ;

$$\sum_{\psi \in \Gamma_i} \sum_{\varphi} |\langle \psi | L_x + 2S_z | \varphi \rangle|^2 = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \sum_i \langle \Gamma_i, (2S+1)L_J \rangle_{\alpha} | \tilde{l} | 2\vec{J}^2 + 2\vec{S}^2 - \vec{L}^2 | \Gamma_i, (2S+1)L_J \rangle_{\alpha} | \tilde{l} \rangle \quad (8)$$

Le second membre s'écrit encore :

$$S(\Gamma_i) = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \dim(\Gamma_i) \cdot R(\alpha) \quad (9)$$

avec

$$R(\alpha) = 2J(\alpha)(J(\alpha)+1) + 2S(\alpha)(S(\alpha)+1) - L(\alpha)(L(\alpha)+1) \quad (10)$$

Pour la représentation Γ_2 par exemple, on ne rencontre que les trois multiplets 3F_3 , 3H_6 et 1I_6 , de sorte que $S(\Gamma_2)$ vaut $\frac{1}{3}(16+58+42)$ soit $S(\Gamma_2) = \frac{116}{3}$.

Remerciements. Nous remercions M. Tournarie qui nous a facilité l'utilisation de son programme, MM. Rigny, Folcher et Marquet-Ellis pour l'intérêt qu'ils ont pris à ce travail.

G. Goodman remercie le Commissariat à l'Energie Atomique pour son séjour à Saclay durant l'été de 1974.

Nota. Les personnes désirant de plus amples renseignements sur le programme de calcul de la susceptibilité magnétique sont invitées à écrire à E. Soulié.

Références

1. Satten, R.A., Schreiber, C.L., Wong, E.Y. : J. Chem. Phys. **42**, 162 (1965)
2. Satten, R.A., Margolis, J.S. : J. Chem. Phys. **32**, 573 (1960);
Erratum : J. Chem. Phys. **33**, 618, (1960)
3. Countryman, R., McDonald, W.S. : J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 2213, (1971)
4. Hargreaves, W.A. : Phys. Rev. **B6**, 3417 (1972)
5. Hargreaves, W.A. : Phys. Rev. **B2**, 2273 (1970)
6. Goodman, G.L. : Ph. D. dissertation, Harvard (1959)
7. Satten, R.A., Young, D., Gruen, D.M. : J. Chem. Phys. **33**, 1140 (1960)
8. Hutchinson Jr., C.A., Candela, G.A. : J. Chem. Phys. **27**, 707, (1957);
Candela, G.A., Hutchinson Jr., C.A., Lewis, W.B. : J. Chem. Phys. **30**, 246, (1959); Erratum **31**, 555 (1959)
9. Varga, L.P., Brown, J.D., Reisfeld, M.J., Cowan, R.D. : J. Chem. Phys. **52**, 4233 (1970)
10. Du Preez, J.G.H., Rossouw, W.J., Wiechers, G. : J. Suid Afrik. Chem. **25**, 349 (1972)
11. Gruber, J.B., Hecht, H.G. : J. Chem. Phys. **59**, 1713 (1973)
12. Bernstein, E.R., Keiderling, T.A. : J. Chem. Phys. **59**, 2105 (1973)
13. Gruen, D.M., Malm, J.G., Weinstock, B. : J. Chem. Phys. **24**, 905 (1956)
14. Abragam, A., Bleaney, B. : La résonance paramagnétique électronique des ions de transition. Paris : P.U.F. 1972
15. Condon, E.U., Shortley, G.H. : The theory of atomic spectra, 3rd Ed., p. 76. Cambridge : The University Press 1953;
Trefftz, E. : Z. Physik **130**, 561 (1951);
Judd, B.R. : Théorie des configurations électroniques intervenant dans les spectres des terres rares, page 125. Cours polycopié, édité par la Faculté des Sciences, Orsay 1963
16. Spedding, F.H. : Phys. Rev. **58**, 255 (1940)
17. Rotenberg, Bivins, Metropolis, Wooten : The 3-j and 6-j symbols. Cambridge, Massachussets : The M.I.T. Press 1959
18. Griffith, J.S. : The theory of transition metal ions, 2nd corr. Ed., p. 393, Tab. A-19. Cambridge : University Press 1964

E. Soulié et G. Goodman

19. Ref. [10], p. 268
20. Wybourne, B.G.: Spectroscopic properties of rare earths. New York: Interscience Publishers 1965
21. Tournarie, M.: J. Phys. **30**, 737, (1969)
22. Folcher, C., Goodman, G., Marquet-Ellis, H., Rigny, P., Soulié, E.: ~~Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry~~ J. Inorg. Nucl. Chem. **(1976)**, **36**, **747-753**
23. Amberger, H.D., Fischer, R.D., Kanellakopulos, B.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **37**, 105 (1975)
24. Abou-Ghantous, M., Bates, C.A., Chandler, P.E., Stevens, K.W.H.: J. Phys. C. Solid State Phys. **7**, 309 (1974)

Ingr. E. Soulié
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Boîte Postale n° 2
F-91190 Gif-sur-Yvette
France

TABLEAU 7

Matrices du potentiel V_4 cubique

I REPRESENTATION Γ_1

$$\begin{matrix} & {}^1I_6 & {}^1G_4 & {}^1S_0 \\ \begin{matrix} {}^1I_6 \\ {}^1G_4 \\ {}^1S_0 \end{matrix} & \begin{pmatrix} -\frac{84}{11} & \frac{360}{11\sqrt{2}} & 0 \\ & -\frac{92}{11} & 4\sqrt{\frac{66}{2}} \\ & & 0 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} & {}^3H_6 & {}^3H_4 & {}^3F_4 & {}^3P_0 \\ \begin{matrix} {}^3H_6 \\ {}^3H_4 \\ {}^3F_4 \\ {}^3P_0 \end{matrix} & \begin{pmatrix} \frac{56}{11} & \frac{16\sqrt{5}}{11} & 50\sqrt{\frac{2}{77}} & 0 \\ & -\frac{56}{11} & -2\sqrt{\frac{10}{11}} & 4\sqrt{\frac{55}{21}} \\ & & -2 & 22\sqrt{\frac{2}{21}} \\ & & & 0 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

II REPRESENTATION Γ_2

$$\begin{matrix} & {}^1I_6 \\ {}^1I_6 & \begin{pmatrix} 4 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} & {}^3H_6 & {}^3F_3 \\ \begin{matrix} {}^3H_6 \\ {}^3F_3 \end{matrix} & \begin{pmatrix} -\frac{8}{3} & \frac{10\sqrt{2}}{3} \\ & \frac{2}{3} \end{pmatrix} \end{matrix}$$

III REPRESENTATION Γ_3

$$\begin{matrix} & {}^1I_6 & {}^1G_4 & {}^1D_2 \\ \begin{matrix} {}^1I_6 \\ {}^1G_4 \\ {}^1D_2 \end{matrix} & \begin{pmatrix} \frac{76}{11} & -\frac{72\sqrt{5}}{11} & -20\sqrt{\frac{2}{77}} \\ & -\frac{92}{77} & \frac{12}{7}\sqrt{\frac{10}{11}} \\ & & \frac{44}{7} \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} & {}^3H_6 & {}^3H_5 & {}^3H_4 & {}^3F_4 & {}^3F_2 & {}^3P_2 \\ \begin{matrix} {}^3H_6 \\ {}^3H_5 \\ {}^3H_4 \\ {}^3F_4 \\ {}^3F_2 \\ {}^3P_2 \end{matrix} & \begin{pmatrix} -\frac{152}{33} & \frac{8}{3}\sqrt{\frac{2}{11}} & -\frac{16}{11\sqrt{2}} & -10\sqrt{\frac{10}{77}} & -\frac{20}{3}\sqrt{\frac{2}{77}} & 20\sqrt{\frac{6}{77}} \\ & \frac{8}{3} & 24\sqrt{\frac{2}{77}} & -6\sqrt{\frac{5}{7}} & -\frac{26}{3\sqrt{2}} & -4\sqrt{\frac{3}{7}} \\ & & -\frac{8}{11} & -\frac{2}{7}\sqrt{\frac{10}{11}} & -\frac{104}{7}\sqrt{\frac{2}{11}} & 8\sqrt{\frac{2}{33}} \\ & & & -\frac{2}{7} & -\frac{4}{7}\sqrt{5} & \frac{22}{7}\sqrt{\frac{5}{3}} \\ & & & & -\frac{22}{21} & \frac{22}{7}\sqrt{3} \\ & & & & & 0 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

IV REPRESENTATION Γ_4

$$\begin{matrix} & {}^1I_6 & {}^1G_4 \\ \begin{matrix} {}^1I_6 \\ {}^1G_4 \end{matrix} & \begin{pmatrix} -\frac{64}{11} & -\frac{18\sqrt{30}}{11} \\ & -\frac{46}{11} \end{pmatrix} \end{matrix}$$

TABLEAU 7 (suite 1)

REPRESENTATION Γ_4 .

V_{4c}	3H_6	${}^3H_{5b}$	${}^3H_{5a}$	3H_4	3F_4	3F_3	3P_1
3H_6	$\frac{128}{33}$	$-\frac{4}{3\sqrt{11}}$	$\frac{4}{3}\sqrt{\frac{35}{11}}$	$-\frac{4}{11}\sqrt{6}$	$-5\sqrt{\frac{15}{11}}$	$\frac{25}{3\sqrt{11}}$	0
${}^3H_{5b}$		$\frac{8}{3}$	$-\frac{8}{3}\sqrt{\frac{5}{7}}$	$-4\sqrt{\frac{6}{11}}$	$\sqrt{15}$	$-\frac{11}{3}$	$\frac{6}{\sqrt{7}}$
${}^3H_{5a}$			$-\frac{8}{3}$	$-4\sqrt{\frac{10}{231}}$	$\frac{5}{\sqrt{21}}$	$\frac{11}{3}\sqrt{\frac{5}{7}}$	$2\sqrt{5}$
3H_4				$-\frac{28}{11}$	$-\sqrt{\frac{10}{11}}$	$-13\sqrt{\frac{2}{33}}$	$4\sqrt{\frac{22}{21}}$
3F_4					-1	$\sqrt{\frac{5}{3}}$	$-11\sqrt{\frac{5}{21}}$
3F_3						$-\frac{1}{3}$	$\frac{11}{\sqrt{2}}$
3P_1							0

REPRESENTATION Γ_5

V_{4c}	${}^3H_{6b}$	${}^3H_{6a}$	3H_5	3H_4	3F_4	3F_3	3F_2	3P_2
${}^3H_{6b}$	$-\frac{4}{9}$	$-\frac{4}{9}\sqrt{55}$	$\frac{10}{9}\sqrt{10}$	0	0	$-\frac{5}{9}\sqrt{2}$	$-\frac{\sqrt{70}}{9}$	$\sqrt{\frac{70}{3}}$
${}^3H_{6a}$		$-\frac{116}{99}$	$-\frac{26}{9}\sqrt{\frac{2}{11}}$	$-\frac{16}{11\sqrt{2}}$	$-10\sqrt{\frac{10}{77}}$	$\frac{35}{9}\sqrt{\frac{10}{11}}$	$-\frac{25}{9}\sqrt{\frac{2}{21}}$	$25\sqrt{\frac{2}{231}}$
3H_5			$-\frac{16}{9}$	$4\sqrt{\frac{2}{77}}$	$-\sqrt{\frac{5}{7}}$	$-\frac{11}{3}\sqrt{5}$	$-\frac{104}{9\sqrt{2}}$	$-\frac{14}{\sqrt{21}}$
3H_4				$\frac{52}{11}$	$\frac{13}{7}\sqrt{\frac{10}{11}}$	$-13\sqrt{\frac{10}{77}}$	$-\frac{52}{7}\sqrt{\frac{2}{11}}$	$4\sqrt{\frac{2}{33}}$
3F_4					$\frac{13}{7}$	$\frac{5}{\sqrt{2}}$	$-\frac{2}{7}\sqrt{5}$	$\frac{11}{7}\sqrt{\frac{5}{3}}$
3F_3						$\frac{1}{9}$	$-\frac{22}{9}\sqrt{\frac{5}{7}}$	$-11\sqrt{\frac{5}{21}}$
3F_2							$\frac{44}{63}$	$-\frac{44}{7\sqrt{3}}$
3P_2								0

V_{4c}	${}^1I_{6b}$	${}^1I_{6a}$	1G_4	1D_2
${}^1I_{6b}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\sqrt{55}$	0	$-\frac{\sqrt{70}}{3}$
${}^1I_{6a}$		$\frac{58}{33}$	$-\frac{72}{11}\sqrt{\frac{5}{7}}$	$-\frac{25}{3}\sqrt{\frac{2}{77}}$
1G_4			$\frac{598}{72}$	$\frac{6}{7}\sqrt{\frac{10}{11}}$
1D_2				$-\frac{88}{21}$

TABLEAU 7 (suite 2)

MATRICES DU POTENTIEL V6 cubique

I REPRESENTATION Γ_1

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 & {}^1I_6 & {}^1G_4 & {}^1S_0 \\
 {}^1I_6 & \left(-\frac{16}{11} & -\frac{168\sqrt{7}}{11} & 8\sqrt{66} \right) \\
 {}^1G_4 & & \frac{720}{11} & 0 \\
 {}^1S_0 & & & 0
 \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{cccc}
 & {}^3H_6 & {}^3H_4 & {}^3F_4 & {}^3P_0 \\
 {}^3H_6 & \left(\frac{40}{11} & -\frac{48\sqrt{35}}{11} & 28\sqrt{\frac{14}{11}} & 4\sqrt{33} \right) \\
 {}^3H_4 & & -\frac{1088}{33} & \frac{112}{3}\sqrt{\frac{10}{11}} & 0 \\
 {}^3F_4 & & & -\frac{20}{3} & 0 \\
 {}^3P_0 & & & & 0
 \end{array}
 \end{array}$$

II REPRESENTATION Γ_2

$$\begin{array}{c}
 {}^1I_6 \\
 {}^1I_6(-16)
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 V_{6c} \begin{array}{cc} {}^3H_6 & {}^3F_3 \\ {}^3H_6 & \left(40 \quad -28\sqrt{2} \right) \\ {}^3F_3 & \left(\quad 12 \right) \end{array}
 \end{array}$$

III REPRESENTATION Γ_3

$$\begin{array}{c}
 V_{6c} \begin{array}{ccc} {}^1I_6 & {}^1G_4 & {}^1D_2 \\ {}^1I_6 & \left(\frac{48}{11} & -\frac{72\sqrt{35}}{11} & -20\sqrt{\frac{14}{11}} \right) \\ {}^1G_4 & & -\frac{576}{11} & 12\sqrt{\frac{10}{11}} \\ {}^1D_2 & & & 0 \end{array}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 V_{6c} \begin{array}{ccccccc} {}^3H_6 & {}^3H_5 & {}^3H_4 & {}^3F_4 & {}^3F_2' & {}^3P_2 \\ {}^3H_6 & \left(-\frac{120}{11} & 70\sqrt{\frac{2}{11}} & -\frac{60\sqrt{7}}{11} & 12\sqrt{\frac{70}{11}} & 8\sqrt{\frac{14}{11}} & -2\sqrt{\frac{42}{11}} \right) \\ {}^3H_5 & & -\frac{24}{5} & -\frac{34}{5}\sqrt{\frac{14}{11}} & -8\sqrt{\frac{7}{5}} & -16\sqrt{2} & -4\sqrt{21} \\ {}^3H_4 & & & \frac{4352}{165} & -\frac{448}{3}\sqrt{\frac{2}{55}} & 28\sqrt{\frac{2}{11}} & -18\sqrt{\frac{6}{11}} \\ {}^3F_4 & & & & \frac{16}{3} & -4\sqrt{5} & 0 \\ {}^3F_2' & & & & & 0 & 0 \\ {}^3P_2 & & & & & & 0 \end{array}
 \end{array}$$

IV REPRESENTATION Γ_4

$$\begin{array}{c}
 V_{6c} \begin{array}{cc} {}^1I_6 & {}^1G_4 \\ {}^1I_6 & \left(-\frac{8}{11} & \frac{28\sqrt{30}}{11} \right) \\ {}^1G_4 & \left(\quad -\frac{36}{11} \right) \end{array}
 \end{array}$$

TABLEAU 7 (suite 3)

REPRESENTATION Γ_4

V_{6c}	3H_6	${}^3H_{5b}$	${}^3H_{5a}$	3H_4	3F_4	3F_3	3P_1
3H_6	$\frac{20}{11}$	$-\frac{35}{\sqrt{11}}$	$-3\sqrt{\frac{35}{11}}$	$\frac{70}{11}\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-28\sqrt{\frac{6}{33}}$	$\frac{84}{\sqrt{11}}$	$2\sqrt{77}$
${}^3H_{5b}$		$-\frac{24}{5}$	$-6\sqrt{\frac{7}{5}}$	$\frac{119}{5}\sqrt{\frac{2}{33}}$	$\frac{28}{\sqrt{15}}$	0	$-5\sqrt{7}$
${}^3H_{5a}$			-4	$-119\sqrt{\frac{14}{165}}$	$-28\sqrt{\frac{7}{3}}$	0	$3\sqrt{5}$
3H_4				$\frac{272}{165}$	$-\frac{28}{3}\sqrt{\frac{2}{55}}$	$140\sqrt{\frac{2}{33}}$	0
3F_4					$\frac{1}{3}$	$7\sqrt{\frac{5}{3}}$	0
3F_3						5	0
3P_1							0

REPRESENTATION Γ_5

V_{6c}	${}^3H_{6b}$	${}^3H_{6a}$	3H_5	3H_4	3F_4	3F_3	3F_2	3P_2
${}^3H_{6b}$	-30	0	$7\sqrt{\frac{5}{2}}$	$-\frac{\sqrt{385}}{3}$	$\frac{11}{3}\sqrt{14}$	$-21\sqrt{2}$	$-2\sqrt{70}$	$\sqrt{\frac{105}{2}}$
${}^3H_{6a}$		$\frac{230}{11}$	$\frac{105}{\sqrt{22}}$	$-\frac{125\sqrt{2}}{33}$	$\frac{25}{3}\sqrt{\frac{70}{11}}$	$-7\sqrt{\frac{10}{11}}$	$18\sqrt{\frac{14}{11}}$	$-3\sqrt{\frac{21}{22}}$
3H_5			12	$\frac{34}{3}\sqrt{\frac{14}{11}}$	$\frac{8}{3}\sqrt{35}$	0	$8\sqrt{2}$	$2\sqrt{21}$
3H_4				$-\frac{272}{33}$	$\frac{28}{3}\sqrt{\frac{10}{11}}$	$-\frac{28}{3}\sqrt{\frac{70}{11}}$	$-\frac{112}{3}\sqrt{\frac{2}{11}}$	$24\sqrt{\frac{6}{11}}$
3F_4					$-\frac{5}{3}$	$-\frac{7}{3}\sqrt{7}$	$\frac{16}{3}\sqrt{5}$	0
3F_3						-9	0	0
3F_2							0	0
3P_2								0

TABLEAU 7 (suite 4)

REPRESENTATION Γ_5

$$\begin{matrix} V_{6c} & {}^1I_{6b} & {}^1I_{6a} & {}^1G_4 & {}^1D_2 \\ \begin{matrix} {}^1I_{6b} \\ {}^1I_{6a} \\ {}^1G_4 \\ {}^1D_2 \end{matrix} & \left(\begin{array}{cccc} 12 & 0 & -2\sqrt{77} & 5\sqrt{70} \\ & -\frac{32}{11} & -\frac{50}{11}\sqrt{35} & -45\sqrt{\frac{14}{11}} \\ & & \frac{180}{11} & -16\sqrt{\frac{10}{11}} \\ & & & 0 \end{array} \right) \end{matrix}$$

TABLEAU 6

Valeurs propres de l'hamiltonien de champ cristallin en fonction

des paramètres $V_{4c} = \frac{8}{33} A \langle r^4 \rangle$ et $V_{6c} = \frac{80}{429} B \langle r^6 \rangle$ et multiplicités

Energie	Multiplicité des valeurs de l'énergie					totale
	dans Γ_1	dans Γ_2	dans Γ_3	dans Γ_4	dans Γ_5	
$-24 V_{4c} + 96 V_{6c}$	1	0	0	0	0	1
$-14 V_{4c} + 12 V_{6c}$	1	0	1	2	1	5
$-6 V_{4c} + 68 V_{6c}$	0	1	1	1	2	5
$-4 V_{4c} - 72 V_{6c}$	2	0	2	1	2	7
$4 V_{4c} - 16 V_{6c}$	1	2	3	4	5	15
$12 V_{4c} + 40 V_{6c}$	2	0	2	1	2	7

d) Structures en phase solide et en solution. Peut-on les déduire des spectres optiques ?

Alors que les spectres de diffusion Raman de $U(NCS)_8T_4$ obtenus en solution (voir article, paragraphe III.4.b) indiquent un groupe ponctuel O_h en phase dissoute dans CH_3NO_2 , David Brown d'Harwell a remis cette conclusion en cause dans une correspondance privée. En effet, d'une part, l'étude radiocristallographique / 42 / du complexe voisin $U(NCS)_8Cs_4$, où le césium est substitué au tétraéthylammonium, a montré que l'uranium y est entouré par huit azotes aux sommets d'un antiprisme (symétrie ponctuelle C_4), d'autre part, Al Kazzaz et al. / 77 / avaient remarqué des analogies et des différences sur les spectres d'absorption dans le domaine visible et proche infra-rouge de $U(NCS)_8T_4$ et $U(NCS)_8Cs_4$: les spectres obtenus pour les deux espèces solides sont très différents, tandis que les spectres de $U(NCS)_8T_4$ dissous dans l'acétonitrile ou le nitrométhane ressemblent beaucoup au spectre de $U(NCS)_8Cs_4$ solide.

Al Kazzaz et al. / 77 / en avaient conclu que la coordinence de $U(NCS)_8T_4$ en solution est la même que celle de $U(NCS)_8Cs_4$ solide, c'est-à-dire antiprismatique / 42 /. De même, puisque les spectres de $U(NCS)_8Cs_4$ solide et dissous dans le nitrométhane sont "virtuellement identiques", on peut en déduire que la coordinence de l'uranium dans ce complexe est inchangée en phase solide.

Cependant nos spectres de résonance magnétique du carbone 13 de $U(NCS)_8T_4$ en solution dans l'acétonitrile et dans le nitrométhane sont très différents et suggèrent un changement de coordinence de l'uranium. Il paraît donc injustifié de parler simplement de la "coordinence en solution" sans préciser le solvant, et l'on doit se demander si la ressemblance entre deux spectres optiques indique bien, comme le croient Al Kazzaz et al., que la coordinence n'a pas changé.

Les spectres d'absorption infrarouge, enregistrés par Al Kazzaz et al., sont insuffisamment résolus pour leur permettre de conclure sans ambiguïté quant à la symétrie. A notre avis, les spectres de diffusion Raman seraient mieux adaptés que les spectres d'absorption optique ou infrarouge aux comparaisons structurales entreprises par Al Kazzaz et al.

Malheureusement, la forte absorption de l'uranium (IV) dans le domaine visible nous a, par exemple, empêchés d'enregistrer le spectre de diffusion Raman de $U(NCS)_8 \left[N(C_4H_9)_4 \right]_4$.

La controverse restera donc vraisemblablement ouverte, à notre avis, tant que l'on n'aura pas enregistré, en veillant particulièrement à la résolution, les spectres de diffusion Raman des complexes de l'ion octathiocyanatothorium (IV) $Th(NCS)_8^{4-}$ avec les divers cations Cs^+ , $N(C_2H_5)_4^+$, $N(C_4H_9)_4^+$, en phase solide ou en phase dissoute dans quelques solvants.

e) Faut-il remettre en cause la structure cristalline de $U(NCS)_8 T_4$?

La coordinence de $U(NCS)_8 T_4$ pourrait cependant être antiprismatique en solution dans le nitrométhane sans que cela doive nous étonner si elle l'était en phase solide.

Car la détermination de la structure cristalline de $U(NCS)_8 T_4 / 5 /$ a présupposé le groupe spatial D_{4h}^{17} alors que quatre autres groupes sont compatibles avec les extinctions systématiques des taches de diffraction des rayons X. Il se pourrait donc que la structure cristalline publiée – pour laquelle aucun facteur de confiance n'est donné – soit incorrecte, et que le groupe de symétrie du site occupé par l'uranium ne soit pas D_{4h} , mais D_4 , C_{4v} ou D_{2d} . Le polyèdre de coordination de l'uranium ne serait pas un cube faiblement allongé mais probablement un antiprisme ou un dodécaèdre.

L'approximation d'un groupe de symétrie ponctuelle cubique serait alors assez mauvaise pour décrire la structure électronique des électrons non appariés. Cependant, aux quatre groupes ponctuels possibles correspond le même développement du potentiel cristallin en harmoniques sphériques réels :

$$V = A_2^0 \langle r^2 \rangle Z_2^0 + A_4^0 \langle r^4 \rangle Z_4^0 + A_4^{4,S} \langle r^4 \rangle Z_4^{4,S} \\ + A_6^0 \langle r^6 \rangle Z_6^0 + A_6^{4,S} \langle r^6 \rangle Z_6^{4,S}$$

L'hamiltonien électronique total :

$$\mathcal{H} = \frac{e^2}{r_{12}} + \mathcal{J}(\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1 + \vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2) + V$$

dépend de neuf paramètres au lieu de six en symétrie cubique. La factorisation de la matrice de cet hamiltonien ramène la détermination des 70 niveaux d'énergie à la diagonalisation de trois matrices de dimensions 21, 24 et 25.

Le calcul en champ cristallin cubique des états propres de toute la configuration nous ayant montré que le multiplet 3H_4 entre pour 80 % dans la composition des états des quatre premiers niveaux, nous avons repris l'interprétation des données de susceptibilité magnétique dans un modèle où le multiplet 3H_4 est supposé pur et isolé, et où le champ cristallin reflète la symétrie réelle du site (qu'elle soit D_{4h} , D_4 , C_{4v} ou D_{2d} , cf. supra). Nous avons donc, à l'aide du programme CONF 23H4 que nous avons écrit, ajusté les cinq paramètres de l'hamiltonien de champ cristallin.

L'accord entre les susceptibilités observées et calculées est un peu meilleur qu'en III.4.b, mais l'amélioration n'est pas suffisante pour qu'on puisse en tirer des conclusions significatives.

Une redétermination soignée de la structure cristalline et de nouvelles mesures de susceptibilité magnétique couvrant en particulier le domaine de température de 1 à 10 K sont nécessaires pour que l'on puisse espérer affiner la description de la structure électronique dans $U(NCS)_8 T_4$.

Cette redétermination devrait contribuer à clarifier le rapport qui existe entre la symétrie ponctuelle et le spectre d'absorption optique, de façon à pouvoir, dans le cas des cations du type $U(NCS)_8^{---}$, déduire la coordinence de l'uranium d'études spectroscopiques (visible), comme le proposent Bombieri, Moseley et Brown / 42 /.

III.5 - Susceptibilité magnétique et champ cristallin de quelques composés de basse symétrie

a) Position du problème et choix des composés

L'étude de $U(NCS)_8 [N(C_2H_5)_4]_4$ présentée ci-dessus a fait ressortir la difficulté de l'interprétation du spectre d'absorption optique.

Pour des composés où l'environnement de l'uranium a une basse symétrie, cette difficulté est encore accrue par le nombre de niveaux d'énergie plus élevée qu'en symétrie cubique. Bien que des spectres d'absorption aient été obtenus pour un certain nombre de composés d'uranium (IV) / 75 /, il n'a pas été possible d'en déduire la structure électronique de ces composés. Comme pour $U(NCS)_8 [N(C_2H_5)_4]_4$ il nous a semblé au contraire que les mesures de susceptibilité magnétique se prêtent bien à une détermination de la structure électronique et du champ cristallin correspondant.

Parmi les très nombreux composés d'uranium (IV) nous n'en avons choisi que quelques-uns selon un double critère. Le groupe de symétrie ponctuelle et, par conséquent, la structure cristalline doivent être connus (vide supra, paragraphe III.2).

Parmi les composés de structure connue, nous n'avons retenu que ceux pour lesquels nous avons accès aux résultats des mesures de susceptibilité magnétique couvrant un domaine de température allant de 4 à 290 Kelvins (alors que pour de nombreux autres composés, la susceptibilité n'a été mesurée qu'à quelques températures comprises entre 77 et 290 K).

b) $U(C_5H_5)_4$

La variation thermique de la susceptibilité magnétique de $U(C_5H_5)_4$ a été plusieurs fois mesurée. Amberger, Fischer et Kanellakopoulos / 78 / ont pris un soin tout particulier pour obtenir des mesures assez nombreuses et précises.

La radiocristallographie a, d'autre part, montré que l'uranium occupe un site de symétrie ponctuelle S_4 , mais que les centres des quatre coordinats cyclopentadiényle sont situés aux sommets d'un tétraèdre presque régulier (groupe T_d).

Amberger et al. / 78 / en déduisent que l'hamiltonien de champ cristallin peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_{(T_d)} + \mathcal{V}_{(S_4)}$$

où le champ cristallin tétraédrique $\mathcal{V}_{(T_d)}$ est beaucoup plus important que le champ cristallin de symétrie S_4 . Ils ont entrepris de déterminer a priori les deux paramètres $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ du champ cristallin pour le complexe fictif $(\eta^6-C_6H_6)_4U$ qui peut exister avec une symétrie ponctuelle rigoureusement tétraédrique, sous deux formes (conformères) différentes. Trois modèles différents ont été utilisés par eux :

- le modèle électrostatique des charges ponctuelles,
- le modèle de recouvrement angulaire,
- le modèle des orbitales moléculaires de Mulliken, dans l'approximation de Wolfsberg et Helmholtz.

Les paramètres intervenant dans le modèle du recouvrement angulaire ou dans le modèle des orbitales moléculaires ne sont pas connus avec précision, mais leur ordre de grandeur permet d'arriver à la conclusion, dans chacun de ces modèles, que le rapport $A_6^0 \langle r^6 \rangle / A_4^0 \langle r^4 \rangle$ est positif, et de l'ordre de 0,1 à 0,5.

Aux deux niveaux d'énergie les plus bas sont alors associées les représentations irréductibles E et T_2 du groupe T_d . Amberger et al. tiennent alors compte partiellement de l'abaissement de symétrie en introduisant le champ cristallin de symétrie D_{2d} (et non pas S_4 , sous groupe de D_{2d}) pour déterminer les niveaux d'énergie. Mais leur calcul manque de cohérence puisqu'il utilise les fonctions propres du champ cristallin de symétrie T_d pour le calcul des éléments de matrice de l'opérateur $L + 2 S$.

Leur ajustement final de niveaux d'énergie repose sur l'introduction d'un "facteur d'échelle" Q^2 réputé tenir compte de la réduction des éléments de matrice due au mélange des multiplets par le champ cristallin et aux effets de covalence sur les électrons 5 f, et de l'emploi des fonctions propres tétraédriques.

Comme $Q^2 = 0,5$ est nettement inférieur à l'unité, l'une au moins des approximations faites est assez grossière.

Aussi avons-nous utilisé notre programme CONF 23H4 qui diagonalise la matrice de l'hamiltonien de champ cristallin relative au multiplet 3H_4 pur. Dans le cas d'une symétrie S_4 , le champ cristallin dépend des sept paramètres B_2^0 , B_4^0 , $B_4^{4,S}$, $B_4^{4,A}$, B_6^0 , $B_6^{4,S}$, $B_6^{4,A}$. Le programme CONF 23H4 calcule la susceptibilité magnétique d'après la formule de Van Vleck et ajuste les paramètres (cf. article paragraphe III.4.c).

L'accord entre susceptibilités observées et calculées auquel nous parvenons n'est pas très bon, puisque la susceptibilité calculée est constante de 1, 1 à 30 K, alors que la susceptibilité observée diminue à partir de 10 K. Dans notre calcul,

cohérent et plus élaboré que celui de Amberger et al., l'amplitude de la décomposition du multiplet 3H_4 est trop grande pour être vraisemblable. Aussi concluons-nous que l'approximation d'un multiplet 3H_4 pur est insuffisante. Les fonctions d'onde de ce multiplet doivent être notablement mélangées avec celles de certains multiplets excités par le couplage spin-orbite, sans doute (3F_4 , 1G_4) mais aussi par le champ cristallin.

Bien que l'ordre de grandeur de l'énergie du premier niveau excité publié par Amberger et al. (20 cm^{-1}) soit sûrement correct, les données magnétochimiques, en révélant l'insuffisance de l'approximation faite, indiquent un champ cristallin assez fort, suggérant un caractère nettement covalent pour la liaison uranium-cyclopentadiényle.

Le spectre d'absorption optique de $U(C_5H_5)_4$ a, d'autre part, été interprété de façon quantitative par Amberger / 79 / dans l'hypothèse d'une symétrie ponctuelle tétraédrique. L'hamiltonien électronique est alors le même que pour la symétrie cubique (la différence entre les deux groupes de symétrie O et T se manifeste seulement par les termes impairs A_{2n+1}^m du champ cristallin qui n'affectent pas les transitions entre deux états d'une même configuration).

A l'aide de notre programme (cf. Theoret. Chim. Acta, 41, 17 (1976)) nous avons calculé la variation de la susceptibilité magnétique en utilisant les paramètres publiés par Amberger. La susceptibilité calculée est évidemment très grande à basse température ($0,798 \text{ uemcgs}$ à $1,1 \text{ K}$) puisque le niveau fondamental calculé est un triplet "magnétique" Γ_5 , et sans rapport avec la susceptibilité observée ($0,0184$ à $1,1 \text{ K}$). Même à température ambiante, le désaccord reste important : on calcule $\chi_{(288 \text{ K})} = 0,004340$ au lieu de $\chi_{\text{observé}(288 \text{ K})} = 0,002281 \text{ uemcgs}$.

Avec $U(C_5H_5)_4$, aucune des approximations usuelles n'est donc acceptable, et c'est donc l'hamiltonien complet :

$$\mathcal{H} = \frac{e^2}{r_{12}} + \mathcal{S} (\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1 + \vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2) + \mathcal{V}_{(S_4)_{\text{total}}}$$

qu'il faudrait diagonaliser.

c) $\underline{\underline{U(acac)}}_4$

La susceptibilité paramagnétique de ce complexe a été mesurée de 4,2 à 296 K par Mulak et Czopnik / 80 /. Ce complexe à coordinence antiprismatique déformée se rattache au type II de Hoard et Silverton (vide supra, paragraphe III.2.a et Tableau 1). Le groupe de symétrie ponctuelle du type II idéal, D_2 , n'est cependant pas compatible avec le groupe spatial C_{2h} déterminé par radiocristallographie.

Dans leur interprétation semi-quantitative de la susceptibilité magnétique, Mulak et Czopnik ont supposé que le champ cristallin avait la symétrie $\bar{2}m = D_{4d}$ d'un antiprisme "archimédien", différant des antiprismes "optima" de Hoard et Silverton dans le modèle de l'énergie de répulsion minima comme dans le modèle des sphères dures par la valeur de l'angle θ égale à $\text{Arc cos} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) = 54,736^\circ$ comme dans le cube au lieu de $57,3^\circ$ (répulsion minima) ou $59,25^\circ$ (sphères dures). Avec cette hypothèse simplificatrice, le champ cristallin ne dépend plus que des deux paramètres $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ (au lieu de trois paramètres pour un angle θ quelconque en symétrie D_{4d}). Le multiplet 3H_4 fondamental est décomposé en un singulet $|J_z = 0\rangle$ et quatre doublets $|J_z = \pm m\rangle$ où $m = 1, 2, 3, 4$.

Le calcul des paramètres $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ dans un modèle de charges ponctuelles les amène à prédire comme niveau fondamental le doublet $|J_z = \pm 3\rangle$ auquel correspond le moment magnétique effectif :

$$\mu_{\text{eff}} = 2,4 \mu_B^{(+)}$$

en assez bon accord avec le comportement de la susceptibilité expérimentale au-dessus de 100 K environ. Le paramagnétisme constant à très basse température montrait cependant que la dégénérescence du doublet $|\pm 3\rangle$ est levée par le champ cristallin de basse symétrie.

L'intérêt de $\text{U}(\text{acac})_4$ comme prototype des β -dicétonates d'uranium (IV) nous a incité à entreprendre une interprétation quantitative détaillée des mesures communiquées par Mulak.

(+) Pour un doublet fondamental $|\begin{smallmatrix} 2S+1 \\ L_J, J_Z = \pm m \end{smallmatrix}\rangle$ supposé pur, la susceptibilité parallèle calculée à basse température est :

$$\chi_Z(T) = \frac{N\beta^2}{kT} (\mathcal{L}^{(1)})^2 \quad (\text{cf. Theoret. Chim. Acta, } \underline{41}, 17 (1976))$$

soit
$$\frac{N\beta^2}{kT} \left[\Lambda^{(2S+1)}_{L_J} \cdot J_Z \right]^2$$

où $\Lambda^{(2S+1)}_{L_J} = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ est le facteur de Landé ;

la susceptibilité de poudre vaut $\chi_p = \chi_Z/3$ et le moment magnétique effectif :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3kT \chi_p(T)}{N\beta^2}} = \Lambda^{(2S+1)}_{L_J} \cdot J_Z$$

Pour $|\begin{smallmatrix} 3H_4, \\ \pm 3 \end{smallmatrix}\rangle$, $\mu_{\text{eff}} = \frac{4}{5} \cdot 3 = 2,4$.

Le champ cristallin réel ayant la symétrie C_2 du site occupé par l'uranium dépend de 15 paramètres mais, compte tenu du nombre des mesures, il nous a paru préférable de faire l'approximation consistant à ne garder que les neuf paramètres d'un champ cristallin de symétrie C_{2v} : B_2^o , $B_2^{2,S}$, B_4^o , $B_4^{2,S}$, $B_4^{4,S}$, B_6^o , $B_6^{2,S}$, $B_6^{4,S}$, $B_6^{6,S}$, que nous avons ajusté à l'aide du programme CONF 23H4.

Nous parvenons à un excellent accord entre les valeurs calculées et observées de la susceptibilité de poudre (Tableau 11). Les paramètres optima et les niveaux d'énergie calculés figurent sur les Tableaux 9 et 10 respectivement.

De nombreux niveaux électroniques sont donc prédits dans le domaine infrarouge, et plusieurs devraient être observables par spectroscopie de Raman électronique. Le premier niveau excité de $U(acac)_4$ devrait également pouvoir être observé par diffusion inélastique des neutrons.

Les paramètres optima nous servent également à calculer les trois composantes principales du tenseur susceptibilité magnétique, en fonction de la température. Nous trouvons ainsi à 296 K :

$$\begin{aligned} \chi_{xx} &= 0,003100 & \chi_{yy} &= 0,003155 \\ \chi_{zz} &= 0,003816 & & \text{uemcgs/mole} \end{aligned}$$

Les paramètres d'anisotropie :

$$\chi_{zz} - \frac{1}{2} (\chi_{xx} + \chi_{yy}) = 0,000689$$

et
$$\chi_{yy} - \chi_{xx} = 0,000055$$

indiquent que la susceptibilité est presque axiale.

TABLEAU 9
Paramètres du champ cristallin de symétrie C_{2v}
pour $U(acac)_4$ et $U(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ (en cm^{-1})

	$U(acac)_4$	$U(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$
$A_2^o < r^2 >$	+ 337,4	- 5 627,6
$A_2^{2,S} < r^2 >$	- 219,5	- 149,5
$A_4^o < r^4 >$	- 223,2	- 889,7
$A_4^{2,S} < r^4 >$	- 663,0	+ 685,9
$A_4^{4,S} < r^4 >$	- 2 481,2	- 7 139,1
$A_6^o < r^6 >$	+ 128,4	+ 201,8
$A_6^{2,S} < r^6 >$	- 1 932,6	+ 20,7
$A_6^{4,S} < r^6 >$	- 3 165,4	- 1 318,3
$A_6^{6,S} < r^6 >$	+ 3 367,3	+ 5 366,5

TABLEAU 10
Niveaux d'énergie calculés pour $U(acac)_4$ et $U(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ (en cm^{-1})

Les niveaux ont été calculés à l'aide des paramètres du Tableau 5, pour le multiplet 3H_4 pur.

$U(acac)_4$	$U(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$
2 044,9	6 399
1 729,7	6 385
1 500,4	3 248
1 471,6	2 420
1 176,8	1 905
390,8	557,7
128,7	378,8
37,5	110,9

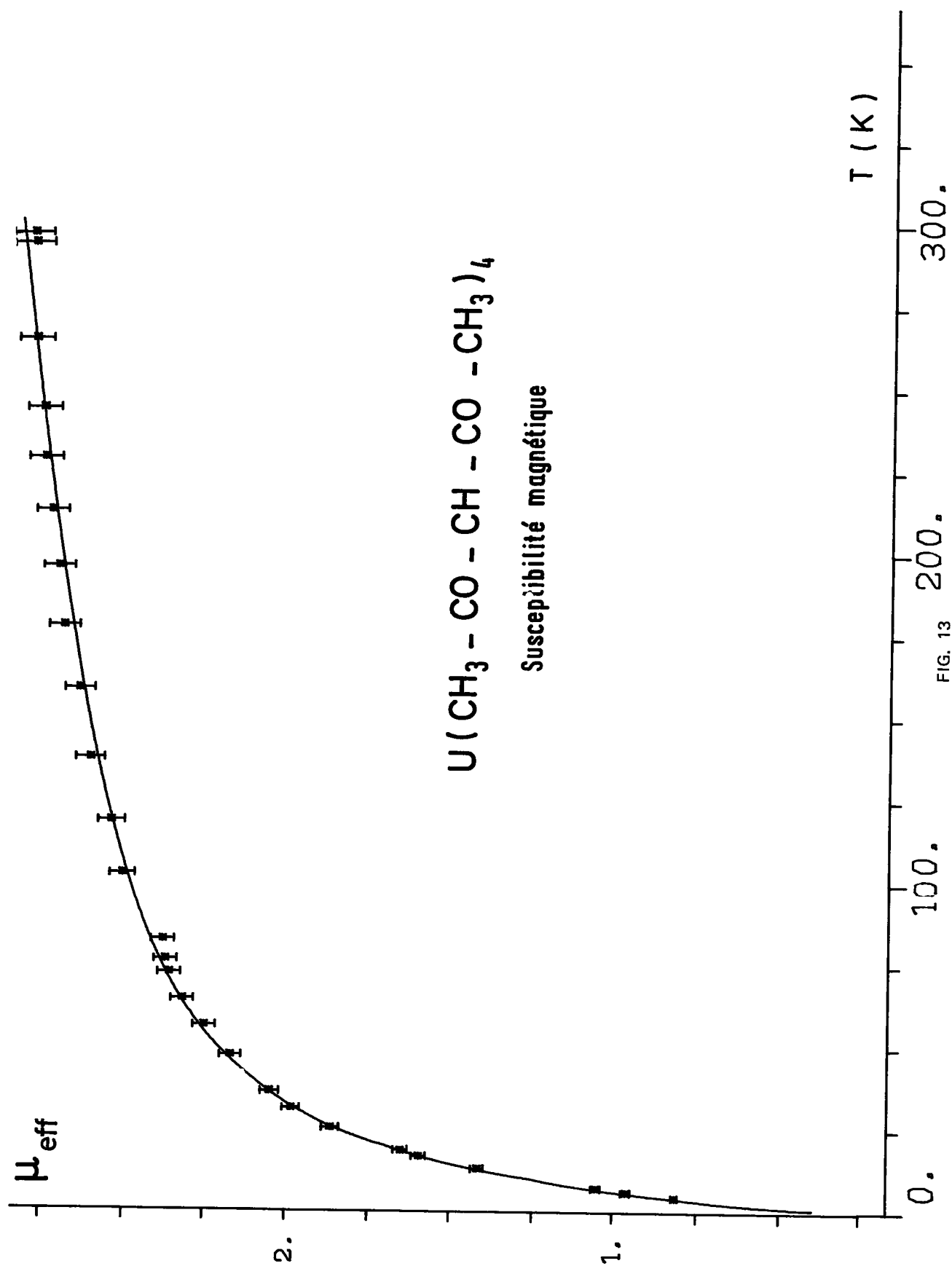


FIG. 13

TABLEAU 11

Susceptibilité magnétique de $U(acac)_4$

Valeurs observées (Mulak et Czopnik) et calculées (voir texte paragraphe III.5.c)

Unité : 10^{-6} uemcgs

T (K)	Valeurs observées	Valeurs calculées avec les paramètres du Tableau 5			
	χ_{poudre}	χ_{poudre}	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}
4,2	19 855	19 986	2 411	11 244	46 302
5,8	19 815	19 983	2 413	11 240	46 297
6,95	19 735	19 974	2 417	11 241	46 263
12,8	19 525	19 558	2 602	11 112	44 961
16,5	19 235	18 911	2 889	10 912	42 932
18,2	18 695	18 546	3 051	10 799	41 788
25	17 265	16 937	3 752	10 295	36 764
31	15 815	15 563	4 317	9 849	32 524
36	14 585	14 533	4 701	9 497	29 400
47	12 525	12 639	5 265	8 785	23 868
56	11 285	11 705	5 493	8 257	20 465
64	10 465	10 489	5 574	7 825	18 068
72	9 635	9 708	5 577	7 927	16 119
76	9 220	9 359	5 559	7 240	15 280
82	8 605	8 881	5 512	6 974	14 158
102	7 680	7 595	5 261	6 204	11 320
118	6 125	6 814	5 018	5 698	9 726
137	6 180	6 081	4 727	5 197	8 319
158	5 495	5 446	4 426	4 745	7 169
177	5 085	4 985	4 177	4 406	6 373
195	4 675	4 623	3 965	4 134	5 770
212	4 370	4 332	3 783	3 913	5 300
228	4 130	4 095	3 627	3 730	4 926
243	3 890	3 899	3 493	3 579	4 623
264	3 650	3 659	3 324	3 392	4 262
293	3 300	3 383	3 119	3 175	3 854
296	3 275	3 357	3 100	3 155	3 816

Il est impossible actuellement d'évaluer l'incertitude sur l'anisotropie de susceptibilité ⁽⁺⁾.

Bien que les axes principaux du tenseur susceptibilité magnétique soient a priori inconnus, la petitesse du rapport

$$\frac{\chi_{yy} - \chi_{xx}}{\chi_{zz} - \frac{1}{2}(\chi_{xx} + \chi_{yy})}$$

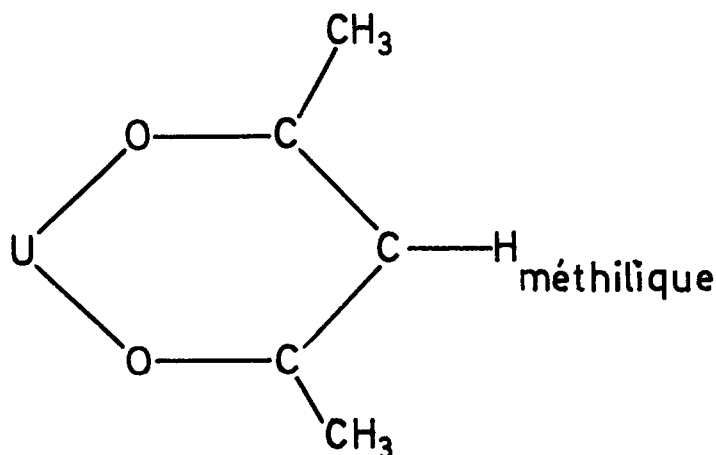
suggère que l'axe Oz coïncide avec, ou est voisin de l'axe S_8 de l'antiprisme idéal, qui est l'axe de symétrie C_2 du site réel, parallèle à l'axe C de la maille monoclinique. En supposant que la géométrie moléculaire et la structure électronique du complexe peuvent être transposées du solide à la solution dans un solvant non complexant, nous disposons des grandeurs nécessaires au calcul du terme d'origine dipolaire / 81 / du déplacement chimique paramagnétique observé en résonance magnétique nucléaire des différents noyaux :

$$\delta_{\text{paramagnétique dipolaire}} (T) = \frac{1}{r^3} \left\{ \left[\chi_{zz} - \frac{1}{2}(\chi_{xx} + \chi_{yy}) \right] \cdot \left[\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right] - \frac{(\chi_{yy} - \chi_{xx})}{2} \sin^2 \theta \cos 2\Omega \right\}$$

où r , θ et Ω sont les coordonnées sphériques du noyau observé dans le repère ayant pour origine le noyau d'uranium et pour axes les axes principaux du tenseur susceptibilité magnétique.

Pour les protons "méthiques" de $U(acac)_4$, nous déterminons r et θ en supposant que la liaison carbone-hydrogène est dans le plan des trois carbones adjacents du "pseudo-cycle" aromatique :

(+) Seules des mesures sur monocristal de cette anisotropie permettraient de valider la méthode de calcul suivie ; on ne dispose malheureusement pas de monocristaux d'une taille suffisante.



et a la même longueur que dans le benzène : $1,085 \text{ \AA}$,
 $r = d(\text{UH}_{\text{méthine}}) = 4,563 \text{ \AA}$, $\theta = 57^\circ 25'$.

Nous en déduisons le déplacement chimique paramagnétique d'origine dipolaire à 296 K $\delta_{\text{pseudo contact}}^{\text{dipolaire}} = -0,52 \text{ ppm}$, avec une incertitude difficile à évaluer, mais certainement importante, ne serait-ce qu'en raison de l'incertitude sur l'anisotropie de la susceptibilité.

Nous connaissons le déplacement chimique total du proton méthinique : $\delta = +12,5 \text{ ppm}$ de $\text{U}(\text{acac})_4$ dissous dans $\text{CDCl}_3 / 40 \%$, et le déplacement chimique total du proton méthinique du complexe homologue de thorium $\text{Th}(\text{acac})_4$ dissous dans le même solvant : $\delta = +5,44 \text{ ppm} / 82 \%$. Faisant l'hypothèse que la substitution de l'uranium au thorium a introduit un déplacement chimique paramagnétique sans altérer la contribution diamagnétique au déplacement, nous obtenons :

$$\delta_{\text{para U}(\text{acac})_4} = \delta_{\text{total U}(\text{acac})_4} - \delta_{\text{Th}(\text{acac})_4} = 7,06 \text{ ppm}$$

Par différence, nous atteignons enfin le déplacement chimique de contact :

$$\delta_{\text{para contact}} = \delta_{\text{para}} - \delta_{\text{para dipolaire}} = 7,06 - (-0,52) = 7,58 \text{ ppm}$$

En appliquant la formule :

$$\delta_{\text{contact}} = - \frac{1}{4} \frac{\chi_{\text{paramagnétique}}^{\text{molaire}}}{N\beta} \frac{A}{\gamma^h}$$

(formule 4 de notre article dans J. Inorg. Nucl. Chem., voir paragraphe III.4.b), on obtient la constante d'interaction hyperfine A entre les électrons 5 f et le proton méthinique : $\frac{A}{h} = -0,22 \text{ MHz}$.

La densité de spin non apparié sur ce proton, calculée par la formule

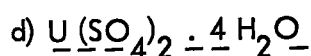
$$A = \frac{K \rho}{2 S}$$

(formule 5 de notre article dans J. Nucl. Inorg. Chem., avec $K = 1\,420 \text{ MHz}$ pour le proton) vaut :

$$\rho = -3,1 \cdot 10^{-4}$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que pour le proton méthinique des β -dicétonates des métaux de transition / 96 /.

Nous avons montré plus haut que le déplacement de pseudo-contact est petit devant le déplacement de contact pour le proton méthinique ; Paris et Folcher / 83 / sont arrivés à la même conclusion pour les protons du radical éthoxy de $\text{U}(\text{tfea})_4$ par une voie indirecte entièrement différente, en étudiant la variation de leur déplacement chimique selon la base de Lewis mise en présence du complexe. Une confirmation directe serait intéressante.



Mulak et Czopnik / 80 / ont mesuré la susceptibilité magnétique de ce sel de 4,20 à 297 K. La structure cristalline de ce sulfate fut établie par Kierkegaard / 84 /. Quatre molécules $\underline{\underline{U}}(\underline{\underline{SO}}_4)_2 \cdot \underline{\underline{4}} \underline{\underline{H}}_2 \underline{\underline{O}}$ cristallisent dans chaque maille orthorhombique de groupe spatial $\text{Pnma} \equiv D_{2h}^{16}$, et l'uranium occupe les sites 4c de Wyckoff, dont le groupe de symétrie est $C_S \equiv C_{1h}$. L'hamiltonien de champ cristallin s'exprime de la même façon que pour un site de symétrie C_2 , et dépend donc des mêmes 15 paramètres.

La même approximation (champ cristallin à 9 paramètres, de symétrie C_{2v}) que pour $\underline{\underline{U}}(\underline{\underline{acac}})_4$ a été utilisée. La décomposition calculée du multiplet 3H_4 est trois fois plus grande que pour $\underline{\underline{U}}(\underline{\underline{acac}})_4$ (Tableau 4). A cette différence correspondent des paramètres $A_2^o \langle r^2 \rangle$ et $A_6^{2,S} \langle r^6 \rangle$ complètement différents (Tableau 3).

Le calcul des valeurs principales de la susceptibilité magnétique montre une anisotropie très importante de la susceptibilité. En effet, à 297 K on trouve (en unités 10^6 uemcgs/mole) :

$$\chi_{xx} = 412 \quad \chi_{yy} = 4\,446 \quad \chi_{zz} = 6\,607$$

d'où

$$\chi_{zz} - \frac{1}{2}(\chi_{xx} + \chi_{yy}) = 4\,138$$

$$\chi_{yy} - \chi_{xx} = 4\,034$$

Le tenseur susceptibilité n'est donc pas axial, même de façon approchée. Les axes magnétiques peuvent alors avoir une orientation quelconque par rapport aux axes cristallographiques.

Dans le cas de $\underline{\underline{U}}(\underline{\underline{SO}}_4)_2 \cdot \underline{\underline{4}} \underline{\underline{H}}_2 \underline{\underline{O}}$, des mesures d'anisotropie de la susceptibilité magnétique sur monocristal sont donc irremplaçables.

TABLEAU 12

Susceptibilité magnétique de $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Valeurs observées (Mulak et Czopnik) et calculées (voir texte paragraphe III.5. d)

Unité : 10^{-6} uemcgs

T (Kelvins)	Valeurs observées χ_{poudre}	Valeurs calculées avec les paramètres du Tableau 3			
		χ_{poudre}	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}
4,20	10 825	10 591	387	6 374	25 013
6,10	10 825	10 591	387	6 374	25 013
8,70	10 745	10 591	387	6 374	25 013
14,3	10 575	10 591	387	6 374	25 012
27,8	10 475	10 536	388	6 369	24 852
32,3	10 275	10 470	389	6 363	24 657
40,0	10 145	10 281	391	6 348	24 103
54,0	9 590	9 745	396	6 303	22 537
59,5	9 265	9 496	399	6 281	21 809
77,5	8 710	8 654	407	6 203	19 352
91	8 010	8 059	413	6 138	17 627
102	7 585	7 616	417	6 078	16 353
118	7 035	7 043	421	5 982	14 726
137	6 625	6 461	424	5 850	13 109
158	6 015	5 920	425	5 684	11 651
177	5 535	5 504	425	5 521	10 567
195	5 230	5 162	424	5 359	9 703
212	4 920	4 876	422	5 203	9 003
228	4 645	4 635	420	5 055	8 429
243	4 410	4 430	419	4 918	7 953
264	4 170	4 171	416	4 729	7 369
294	3 790	3 851	412	4 471	6 699
297	3 660	3 821	412	4 446	6 607

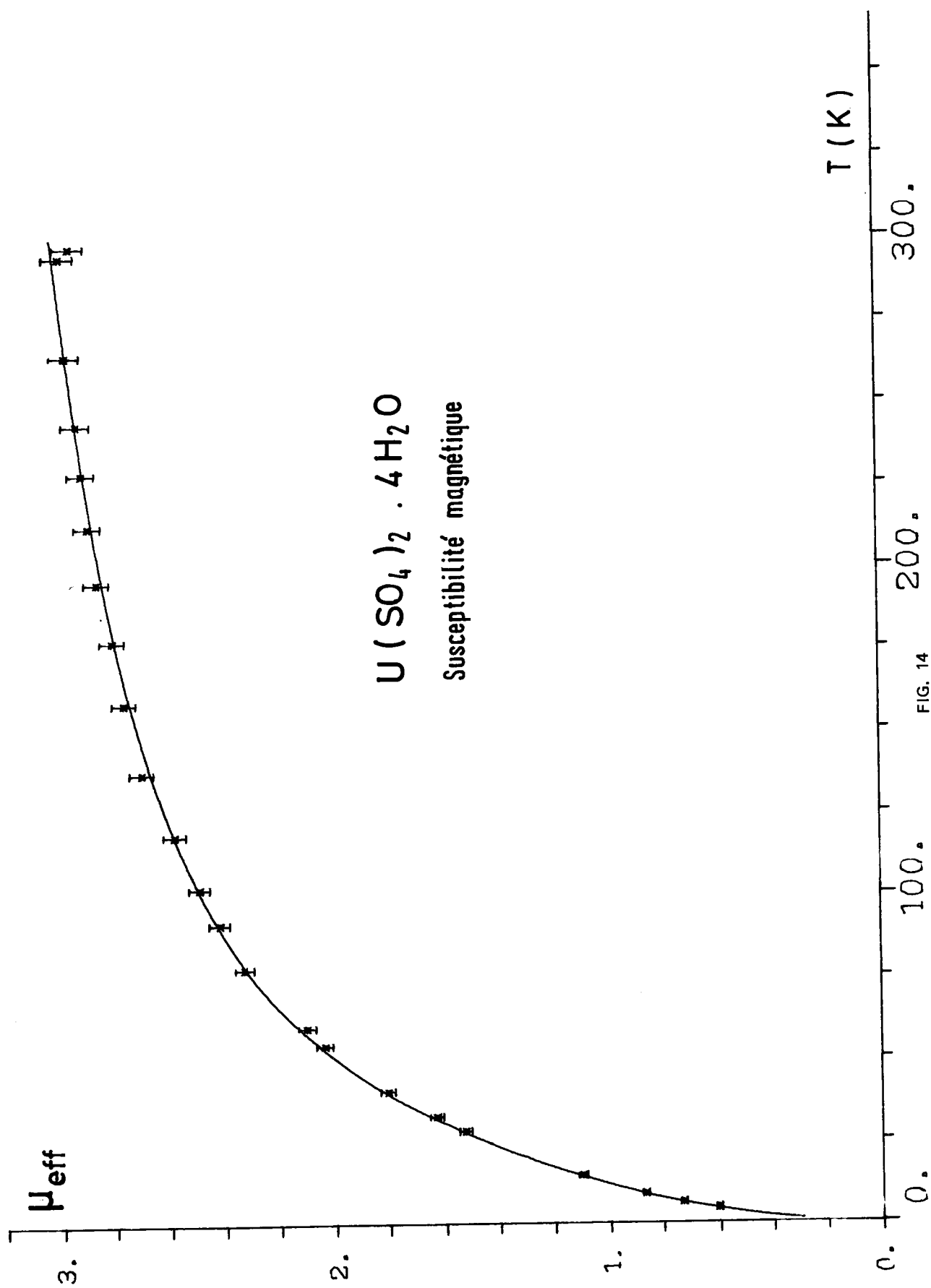


FIG. 14

e) Conclusion et travaux futurs

Les trois composés ne présentent certainement pas un échantillonnage complet des situations que l'on peut rencontrer. Il peut ainsi arriver / 85 / que la susceptibilité magnétique de l'uranium (IV) - et très probablement des autres ions à nombre pair d'électrons - commence par croître avec la température, et passe par un maximum avant de décroître (cf. référence 86 pour la première interprétation du phénomène).

Cependant, une situation différente se présente pour chacun des trois composés que nous avons examinés. Avec $U(C_5H_5)_4$, même en tenant compte de la symétrie ponctuelle réelle, on ne parvient pas à bien reproduire par le calcul la variation thermique de la susceptibilité dans le cadre du modèle simplifié utilisé. Pour $U(acac)_4$ et $U(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$, la susceptibilité magnétique est au contraire bien reproduite par le calcul ; un champ cristallin de symétrie C_{2v} constitue donc une très bonne approximation. La susceptibilité magnétique est quasiment axiale pour l'acétylacétonate, et non pour le sulfate. Pour l'acétylacétonate, on calcule l'anisotropie de la susceptibilité magnétique d'un composé d'uranium (IV), ce qui permet un calcul du déplacement chimique paramagnétique de contact, dont il y a peu d'exemples dans la littérature / 87 /.

La méthode que nous avons suivie dans l'analyse de la susceptibilité magnétique pourra être étendue de deux façons :

1) Le cas de $U(C_5H_5)_4$ illustre d'abord la nécessité de traiter l'ensemble de la configuration f^2 ou du moins un nombre suffisant de multiplets.

2) A mesure que l'on disposera de mesures nombreuses et précises, si possible sur monocristal, il deviendra possible de déterminer assez précisément le champ cristallin même de basse symétrie. On peut en particulier espérer, lorsque les coordonnés de l'uranium sont à peu près équidistants, déterminer avec une bonne précision les

paramètres intrinsèques de Newmann, que nous n'avons pas cherché ici à calculer. Il nous a en effet semblé que dans le cas de $U(acac)_4$ et $U(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$, une détermination assez précise des 15 paramètres pour la symétrie C_2 était un préalable nécessaire. Il serait cependant intéressant de corrélérer les paramètres de Newman pour la liaison uranium-oxygène, ionique dans le cas du sulfate, et covalente dans le cas de l'acétylacétonate.

III.6 - Résumé et conclusion

Dans la grande variété des complexes d'uranium (IV) que nous avons soulignée au paragraphe III.2, nous avons étudié quelques composés particulièrement intéressants par les problèmes qu'ils soulevaient, quant à la stéréochimie en phase solide et dissoute, à la liaison chimique, à la structure électronique des électrons 5 f.

Le tétrakis-(trifluorobenzoylacétonato)-uranium (IV), $U(tfba)_4$ tout d'abord constitue le premier réactif conformationnel connu où le métal n'est pas une terre rare mais un actinide et nous avons montré que le déplacement induit, d'une part, la stabilité de ce complexe, d'autre part, le rendent intéressant par rapport aux complexes de praséodyme ou d'euprium souvent utilisés.

L'octathiocyanatouranate (IV) de tétraéthylammonium $U(NCS)_8$ $[N(C_2H_5)_4]_4$, qui se distinguait parmi tous les autres composés d'uranium (IV) connus par sa coordinence cubique en phase solide et en phase dissoute, s'est prêté à une étude de spectroscopie vibrationnelle et électronique qui a tiré un grand parti de cette coordinence exceptionnelle.

Les premiers spectres de résonance magnétique du carbone 13 pour un composé d'uranium (IV) ont été obtenus pour ce composé et ont permis de mettre en évidence un effet de solvant inattendu. Le déplacement chimique paramagnétique du carbone du coordinat thiocyanate a permis d'évaluer la densité de spin non apparié sur ce carbone, tandis que la spectroscopie de Raman indiquait la persistance de la symétrie cubique en phase dissoute. Bien que nos conclusions aient été mises en doute

par Brown, aucune donnée nouvelle n'est venue réellement infirmer la structure publiée pour ce composé. Mais une nouvelle étude radiocristallographique s'impose puisqu'un doute subsiste.

L'étude quantitative précise de la variation thermique de la susceptibilité magnétique de trois composés d'uranium (IV) de symétrie assez basse nous a permis de proposer des paramètres de champ cristallin plausibles pour $U(acac)_4$ et $U(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$, de montrer que $U(acac)_4$ avait quasiment la symétrie axiale, et d'en déduire une densité de spin non apparié sur le proton méthinique.

Les mesures de susceptibilité magnétique nous paraissent donc particulièrement bien adaptées à l'étude de la structure électronique de l'uranium (IV) dans la mesure où l'on ne rencontre pas d'ambiguïté ou de difficulté d'interprétation insurmontables comme souvent en spectroscopie d'absorption optique. Mais à l'inverse des positions des maxima d'absorption, par exemple, la susceptibilité est une grandeur extensive et non pas intensive.

Plus aisément exploitables qu'un spectre, les mesures de susceptibilité sont aussi plus difficiles à évaluer de façon critique : on risque ainsi de ne pas s'apercevoir de la présence d'une fraction d'uranium oxydé à l'état d'uranyle.

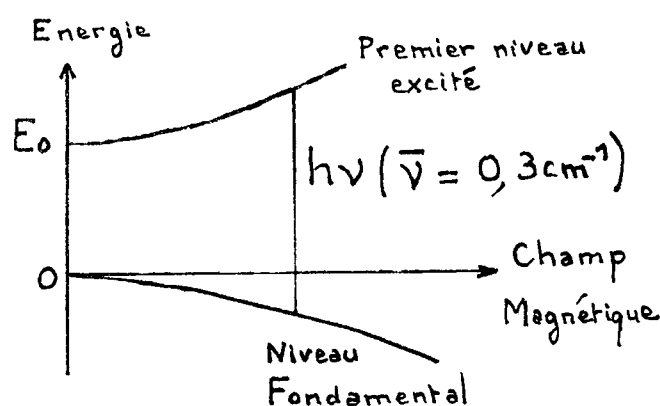
Mais ces mesures nous amènent à faire un certain nombre de prédictions, sur les positions des niveaux d'énergie excités en particulier qui sont ou seront vérifiables par spectroscopie de Raman électronique parfois par diffusion inélastique des neutrons, ou par spectroscopie d'absorption optique.

Il paraît donc possible de parvenir à une bonne connaissance du champ cristallin et d'accéder à des informations sur le type de liaison chimique de l'uranium (IV), en phase solide essentiellement.

APPENDICE

Résonance paramagnétique électronique de l'uranium (IV)

Le théorème de Kramers ne s'applique pas pour un ion à nombres pairs d'électrons comme l'uranium (IV). Même en l'absence de champ magnétique appliqué, les niveaux d'énergie peuvent être non dégénérés en particulier le niveau fondamental. Pour induire une transition entre ce niveau et un niveau excité proche, il faut donc que l'énergie d'excitation en champ nul soit inférieure à

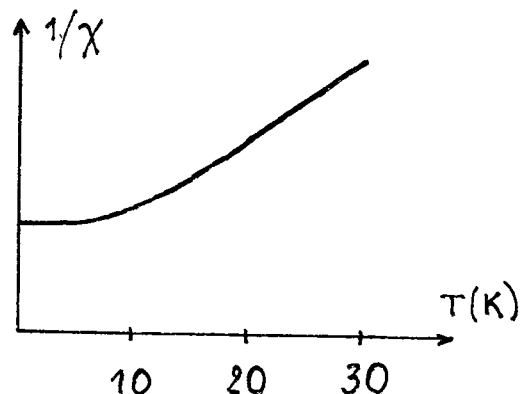


l'énergie du quantum de l'onde électromagnétique hyperfréquence (figure ci-contre). Cette énergie correspond, dans le cas des spectromètres en bande X à un nombre d'onde de $0,3 \text{ cm}^{-1}$. Le niveau fondamental doit donc être "quasi-dégénéré".

Dès que la température dépasse 1 ou 2 K, la susceptibilité magnétique doit, en règle générale ⁽⁺⁾, suivre une loi de Curie-Weiss.

(+) Mais un doublet Γ_3 (symétrie O_h), non magnétique, fait exception et n'est pas observable par RPE.

Un paramagnétisme indépendant de la température jusque vers 10 ou 20 K indique au contraire un niveau fondamental singulet, et un premier niveau excité à plus de quelques cm^{-1} du niveau fondamental. Cette situation se présente pour UCl_4 / 88 /, $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ / 78 /, $\text{U}(\text{acac})_4$ et $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ / 80 / et est probablement très générale.



Aucune étude magnétochimique sur l'uranium (IV) n'a, à notre connaissance, montré l'existence d'un niveau fondamental "quasi-dégénéré" ($\Delta E < 0,3 \text{ cm}^{-1}$). La possibilité d'une résonance paramagnétique électronique ⁽⁺⁾ due à l'uranium (IV) est donc exceptionnelle. Une telle résonance a bien été observée sur un monocristal de CaF_2 dopé à l'uranium (IV) / 90 /.

On a, par contre, montré / 91 / que le signal de résonance observé avec UF_4 / 92 / était en fait dû à des impuretés de fer et de nickel.

Miyake, Yoshimura et Imoto, ont publié le spectre de résonance électronique du tétrakis-(cupferrato)-uranium (IV) / 93 /, $\text{U}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2\text{O}_2)_4$, en abrégé $\text{U}(\text{cupf})_4$ et plus récemment celui du tétrakis-(neocupferrato)-uranium (IV) / 95 / obtenu à 77 K.

Nous n'avons jamais pu obtenir de spectre du complexe dérivé du cupferron avec le spectromètre VARIAN V 4500-15, ni à 77 K, ni à 4,2 K.

(+) Il s'agit en fait plutôt d'une résonance paraélectrique comme l'a montré F. B. Williams / 89 /.

Etant donné que Miyake et al., qui ont mesuré la susceptibilité magnétique de $\text{U}(\text{cupf})_4$ en fonction de la température / 94 /, ont observé à basse température, un paramagnétisme presque indépendant de la température, il nous paraît très improbable que le signal observé par eux en résonance électronique soit réellement dû à l'uranium (IV).

Ces considérations justifient à notre avis qu'un effort particulier soit fait pour étendre les mesures magnétochimiques aux très basses températures, entre 0,3 et 4,2 K.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - P. PERIO
Thèse de Doctorat d'Etat, Paris, 1955.
- 2 - I. JELENIC, D. GRDENIC, A. BEZJAK
Acta Cryst., 17, 758 (1964).
- 3 - L. WOLF et H. BÄRNIGHAUSEN
Acta Cryst., 13, 778 (1959).
- 4 - H. TITZE
Acta Chem. Scand., 24, 405 (1970).
- 5 - R. COUNTRYMAN et W.S. Mc DONALD
J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2213 (1971).
- 6 - A. GIEREN et W. HOPPE
Chem. Comm., 413 (1970).
- 7 - N. PALADINO, G. LUGLI, U. PEDRETTI, M. BRUNELLI, G. GIACOMETTI
Chem. Phys. Lett., 5, 15 (1970).
- 8 - J.H. BURNS
J. Am. Chem. Soc., 95, 3815 (1973).
- 9 - J.H. BURNS
J. Organometal. Chem., 69, 225 (1974).

- 10 - J.H. BURNS et P.G. LAUBEREAU
Inorg. Chem., 10, 2789 (1971).
- 11 - E.R. BERNSTEIN, W.C. HAMILTON, T.A. KEIDERLING, S.J. LA PLACA,
S.J. LIPPARD, J.J. MAYERLE
Inorg. Chem., 11, 3009 (1972).
- 12 - F.K. FRONCZEK, G.W. HALSTEAD, K.N. RAYMOND
J. Chem. Soc., Chem. Comm., 279 (1976).
- 13 - A.C. LARSON, R.B. ROOF Jr., D.T. CROMER
Acta Cryst., 17, 555 (1964).
- 14 - G. BRUNTON
Acta Cryst., 21, 814 (1966).
- 15 - G. BRUNTON
J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1631 (1967).
- 16 - G. BRUNTON
Acta Cryst., B 25, 2163 (1969).
- 17 - G. BRUNTON
Acta Cryst., B 25, 1919 (1969).
- 18 - G. BRUNTON
Acta Cryst., B 27, 245 (1971).
- 19 - E. STARITZKI et J. SINGER
Acta Cryst., 5, 536 (1952).
- 20 - S. SIEGEL
Acta Cryst., 9, 827 (1956).

- 21 - D. JOHNSTON, R.A. SATTEN et E. WONG dans :
Optical Properties of Ions in Crystals,
H.M. CROSSWHITE et H.W. MOOS, coordonateurs.
Interscience Publishers, New York, 1967.
- 22 - R.E. RUNDLE
Acta Cryst., 1, 180 (1948).
- 23 - N. RODIER et F. NICOLAS
Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 96, 356 (1973).
- 24 - S.K. CHAN et D.J. LAM dans :
Electronic Structure and Related Properties of the Actinides,
J.B. DARBY Jr. et A.J. FREEMAN, coordonnateurs.
Academic Press, New York, 1975.
- 25 - C.H. de NOVION et P. COSTA
J. Physique, 33, 257 (1972).
- 26 - J.L. ATWOOD, C.F. HAINS Jr., M. TSUTSUI, A.E. GEBALA
Chem. Comm., 452 (1973).
- 27 - T.J. MARKS et J.R. KOLB
J. Organometal. Chem., 82, C 35 (1974).
- 28 - A. ZALKIN et K.N. RAYMOND
J. Amer. Chem. Soc., 91, 5667 (1969).
- 29 - SANDERSON
Inorganic Chemistry, Rheinhold, New York, 1967, page 136.
- 30 - J.G. REYNOLDS, A. ZALKIN, D.H. TEMPLETON, N.M. EDELSTEIN,
L.K. TEMPLETON
Rapport LBL-4 952 (1976).

- 31 - R.A. PENNEMAN, R.R. RYAN, A. ROSENZWEIG
Structural Systematics in Actinide Fluoride Complexes, dans
Structure and Bonding, Vol. 13, Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- 32 - J.L. RYAN, J.M. CLEVELAND, G.H. BRYAN
Inorg. Chem., 13, 214 (1974).
- 33 - D. BROWN, P. LIDSTER, B. WHITTAKER, N. EDELSTEIN
Inorg. Chem., 13, 214 (1976).
- 34 - J.F. de WET et S.F. DARLOW
Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 1041 (1971).
- 35 - R.E. THOMA, H. INSLEY, B.S. LANDAU, H.A. FRIEDMAN,
W.R. GRIMES
J. Am. Ceram. Soc., 41, 538 (1958).
- 36 - J.C. TAYLOR et P.W. WILSON
Acta Cryst., B 30, 2664 (1974).
- 37 - G. BOMBIERI, E. FORSELLINI, D. BROWN, B. WHITTAKER
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 735 (1976).
- 38 - F.H. KRUSE
J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1625 (1971).
- 39 - H.A. SWAIN Jr. et D.G. KARRAKER
Inorg. Chem., 9, 1766 (1970).
- 40 - T.H. SIDDALL, tert. et W.E. STEWART
J. Chem. Soc., Chem. Comm., 922 (1969).

- 41 - M. WITANOWSKI, L. STEFANIAK, H. JANUSZEWSKI,
Z.W. WOLKOWSKI
J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1573 (1971).

Dans cet article, la formule donnée $U(dpm)_3$ est certainement erronée.
Les auteurs ont probablement synthétisé $U(dpm)_4$ ou bien un chélate
d'uranyle tel que $UO_2(dpm)_2$.
- 42 - G. BOMBIERI, P.T. MOSELEY, D. BROWN
J. Chem. Soc., Dalton, 1520 (1975).
- 43 - J.L. HOARD et J.V. SILVERTON
Inorg. Chem., 2, 235 (1963).
- 44 - R.J. GILLESPIE
Can. J. Chem., 38, 818 (1960).
- 45 - L. PAULING
The nature of the chemical bond, Cornell University Press, Ithaca, N.Y.,
3ème édition, 1960, p. 509 sqq.
- 46 - D. BROWN, J.F. EASEY, C.E.F. RICKARD
J. Chem. Soc. (A), 1161 (1969).
- 47 - J.C. EISENSTEIN
J. Chem. Phys., 25, 142 (1956).
- 48 - J.L. HOARD, W.J. MARTIN, M.E. SMITH, J.F. WHITNEY
J. Am. Chem. Soc., 76, 3820 (1954).
- 49 - J.L. HOARD, NORDSIECK
J. Am. Chem. Soc., 61, 2853 (1939).

- 50 - G.H. DUFFEY
J. Chem. Phys., 18, 746 (1950).
- 51 - G. RACAH
J. Chem. Phys., 11, 214 (1943).
- 52 - G.H. DUFFEY
J. Chem. Phys., 18, 1444 (1950).
- 53 - F.A. JOHNSON et E.M. LARSEN
Inorg. Chem., 1, 159 (1962).
- 54 - P. CHARPIN
Communication privée (1974).
- 55 - P. CHARPIN
Communication privée (1976).
- 56 - J.V. SILVERTON et J.L. HOARD
Inorg. Chem., 2, 243 (1963).
- 57 - M. GIELEN
Stéréochimie Dynamique.
Scientific Publications Division Freund Publishing House Ltd.,
P.O.B. 35 010 Tel-Aviv, Israel, 1974.
- 58 - J. LAMBARD
Communication privée (1973).
- 59 - I. JELENIĆ, D. GRDENIĆ, A. BEZJAC
Acta Cryst., 17, 758 (1964).
- 60 - V. PLATO et K. HEDBERG
Inorg. Chem., 10, 590 (1971).

- 61 - E.R. BERNSTEIN, T.A. KEIDERLING
J. Chem. Phys., 59, 2105 (1973).
- 62 - E.R. BERNSTEIN, W.C. HAMILTON, T.A. KEIDERLING,
S.J. LA PLACA, S.J. LIPPARD, J.J. MAYERLE
Inorg. Chem., 11, 3009 (1972).
- 63 - C.H. WONG, Y.M. YEN, T.Y. LEE
Acta Cryst., 18, 340 (1965).
- 64 - R.A. PENNEMAN, B. KANELAKOPULOS
J. Amer. Chem. Soc., 97, 4258 (1975).
- 65 - J. LEONG, K.O. HODGSON, K.N. RAYMOND
Inorg. Chem., 12, 1329 (1973).
- 66 - J.M. BURNS, P.G. LAUBEREAU
Inorg. Chem., 10, 2789 (1971).
- 67 - J.L. ATWOOD, C.F. HAINS, M. TSUTSUI, A.E. GEBALA
J. Chem. Soc., Chem. Comm., 452 (1973).
- 68 - G. PEREGO, M. CESARI, F. FARINA, G. LUGLI
Gazzetta Chimica Italiana, 105, 643 (1975).
- 69 - A. STREITWIESER Jr., et U. MÜLLER-WESTERHOFF
J. Amer. Chem. Soc., 90, 7364 (1968).
- 70 - A. ZALKIN et K. RAYMOND
J. Amer. Chem. Soc., 91, 5667 (1969).
- 71 - A. AVDEEF, K. RAYMOND, K. HODGSON, A. ZALKIN
Inorg. Chem., 11, 1083 (1972).

- 72 - K. HODGSON, D. DEMPFF, K. RAYMOND
Chem. Comm., 1592 (1971).
- 73 - L.K. TEMPLETON, D.H. TEMPLETON et R. WALKER
Inorg. Chem., 15, 3000 (1976).
- 74 - D.L. KEPERT
J. Chem. Soc., 4736 (1965).
- 75 - D. BROWN, B. WHITTAKER, N. EDELSTEIN
Report AERE R-7 481, UKAEA, Harwell, Grande-Bretagne (1973).
- 76 - R.A. SATTEN, C.L. SCHREIBER, E.Y. WONG
J. Chem. Phys., 42, 162 (1965).

R.A. SATTEN, D.J. YOUNG, D.M. GRUEN
J. Chem. Phys., 33, 1140 (1960).
- 77 - Z.M.S. AL-KAZZAZ, K.W. BAGNALL, D. BROWN, B. WHITTAKER
J. Chem. Soc., Dalton, Trans., 2273 (1972).
- 78 - H.D. AMBERGER, R.D. FISCHER, B. KANELAKOPULOS
Z. Naturforsch., 31 b, 12 (1976).
- 79 - H.D. AMBERGER
J. Organometal. Chem., 110, 59 (1976).
- 80 - J. MULAK et A. CZOPNIK
Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. Chim., 20, 209 (1972).
- 81 - J.P. JESSON
in "NMR of paramagnetic molecules"
G.N. LAMAR, W. de HORROCKS Jr., R.H. HOLM coordonnateurs,
Academic Press, New York, 1973, formule 1.53, page 18.

- 82 - T.J. PINNAVAIA et R.C. FAY
Inorg. Chem., 5, 233 (1966).
- 83 - J. PARIS et G. FOLCHER
Canad. J. Chemistry, 54, 1433 (1976).
- 84 - P. KIERKEGAARD
Acta Chem. Scand., 10, 599 (1956).
- 85 - P. DAY et L.M. VENANZI
J. Chem. Soc., A2, 197 (1966).
B.C. LANE et L.M. VENANZI
Inorg. Chim. Acta, 3, 239 (1969).
- 86 - J. MULAK
Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. Chimiques, 20, 883 (1972).
- 87 - A. STREITWIESER, D. DEMPFF, G.N. LA MAR, D.G. KARRAKER,
N. EDELSTEIN
J. Amer. Chem. Soc., 93, 7343 (1971).
- 88 - J.B. GRUBER et H.G. HECHT
J. Chem. Phys., 60, 1352 (1974).
erratum : J. Chem. Phys., 62, 311 (1974).
- 89 - F.I.B. WILLIAMS
Proc. Phys. Soc., 91, 111 (1967).
- 90 - S.D. Mc LAUGHLAN
Phys. Rev., 150, 118 (1966).
- 91 - M. Ya. SHCHERBAKOVA, S.P. GABUDA et Yu.V. GAGARINSKII
Russian J. Struct. Chem., 7, 423 (1966).

- 92 - S.N. GHOSH, W. GORDY, D.G. HILL
Phys. Rev., 96, 36 (1954).
- 93 - C. MIYAKE, T. YOSHIMURA, S. IMOTO
Chem. Phys. Letters, 4, 274 (1969).
- 94 - T. YOSHIMURA, C. MIYAKE, S. IMOTO
Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 515 (1974).
- 95 - T. YOSHIMURA, C. MIYAKE, S. IMOTO
J. Inorg. NucI. Chem., 37, 739 (1975).
- 96 - D.M. DODDRELL, D.T. TEGG, M.R. BENDALL, H.P.W. GOTTLIEB,
A.K. GREGSON, M. ANKER
Chem. Phys. Lett., 39, 65 (1976).

CHAPITRE IV

NIVEAUX D'ENERGIE ELECTRONIQUE DU NEODYME TRIVALENT DANS L'OXYDE Nd_2O_3

IV.1 - Introduction

Après les composés de l'uranium (V) de configuration f^1 et de l'uranium (IV) de configuration f^2 , il eut été naturel de se tourner vers des composés de l'uranium (III). En fait la valence 3 de l'uranium n'est pas très stable, et on ne connaît qu'un petit nombre de composés non métalliques de l'uranium (III). Il s'agit d'abord des halogénures UF_3 , UCl_3 , UBr_3 , UI_3 , ensuite de sulfates / 1 / de chlorures doubles et de quelques complexes comme $\text{U}(\text{phaz})_6\text{Cl}_6$ (où phaz représente le 1-phényl-2,3-diméthyl-5-pyrazolone) et $\text{U}(\text{dmaz})_4\text{Ph}_4\text{B}_3$ (où dmaz = 4-diméthylamino-phénazone) / 2 /, on connaît également $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ et quelques-uns de ses aduits / 3 /, et enfin le formate $\text{U}(\text{COOH})_3$.

Seul ce dernier, à notre connaissance, a fait l'objet d'une étude spectroscopique détaillée / 4 /.

Le néodyme offre par comparaison l'avantage d'être très stable à la valence 3, quels que soient les coordinats considérés. La grande diversité des coordinats a permis à P. CARO et J. DEROUET / 5 / de classer les composés solides du néodyme d'après l'énergie de la transition entre le niveau fondamental issu du multiplet fondamental $4f_{9/2}$ (conformément à la règle de Hund) et le niveau unique correspondant

au multiplet $^2P_{1/2}$ non décomposé par le champ cristallin. Dans cette liste l'oxyde $A-Nd_2O_3$ occupe l'avant dernière position, et apparaît donc comme étant l'un des composés du néodyme dont le caractère de covalence partielle est le plus marqué.

Les niveaux d'énergie de la configuration $4f^3$ dans cet oxyde (phase hexagonale) avaient déjà été relevés par Henderson, Muramoto et Gruber / 6 /, qui proposèrent une identification des niveaux $^2S+1L_J$ observés dans leur spectre. Mais les spectres d'absorption enregistrés à Bellevue permirent à Caro et Derouet / 5 / d'établir que certaines attributions de raies du spectre publiées par Henderson et al. sont fausses.

Les mesures de susceptibilité magnétique parallèle et perpendiculaire sur monocristal de $A-Nd_2O_3$ s'ajoutant aux spectres d'absorption enregistrés à diverses températures laissent espérer une détermination des paramètres de champ cristallin beaucoup plus précise que cela n'est possible habituellement. Les désaccords résiduels entre les niveaux d'énergie observés et calculés ont imposé d'introduire dans l'hamiltonien électronique des termes correctifs, rarement employés jusqu'à présent.

IV.2 - Structure cristalline et paramètres de champ cristallin électrostatique

L'oxyde de néodyme existe sous deux formes cristallographiques, l'une cubique, notée $C-Nd_2O_3$, l'autre hexagonale, notée $A-Nd_2O_3$. La forme $B-Nd_2O_3$ / 9 / en fait n'existe pas / 10 /, car la troisième phase qu'on avait cru identifier ou bien contient des impuretés, ou bien correspond à un hydroxyde.

La première étude structure de la phase hexagonale de Nd_2O_3 fut entreprise par Zachariasen / 11 / à partir du diagramme de Debye-Scherrer obtenu par radiocristallographie sur poudre. L'examen de l'empilement des atomes dans la structure amena Pauling / 12 / à proposer une structure un peu différente. La diffraction des neutrons par un échantillon en poudre a permis à Koehler et Wollan / 13 / de confirmer la structure proposée par Pauling. Muller-Buschbaum et Schnering / 14 /

TABLEAU 1

Positions des atomes dans la maille de $A-Nd_2O_3$

Atome	Type du site (Wyckoff)	Nombre de sites	Symétrie ponctuelle	Position d'un atome
Nd	2d	2	C_{3v}	$\pm (\frac{1}{3} \frac{2}{3} u)$ avec $u = 0,2462 \pm 0,0003$
O	1a	1		(0 0 0)
O	2d	2	C_{3v}	$\pm (\frac{1}{3} \frac{2}{3} v)$ avec $v = 0,6466 \pm 0,0003$

Paramètres de la maille hexagonale :

$$a = 6,1299 \text{ \AA}$$

$$c = 3,9373 \text{ \AA}$$

(d'après J.X. BOUCHERLE et J. SCHWEIZER - Acta Cryst., B 31, 2745 (1975)).

avaient cru que la structure de Pauling était fausse ; mais l'oxyde $A-Nd_2O_3$ est bien hexagonal. La distribution statistique des atomes sur leurs sites observée par Muller-Buschbaum et Schnering résulte probablement d'un mélange entre les phases hexagonale et monoclinique.

Boucherle et Schweitzer / 16 / qui ont raffiné la structure par diffraction des neutrons, confirment eux aussi la structure de Pauling, et donnent les valeurs précises des paramètres U et V qui localisent les positions des atomes dans la maille (Tableau 1).

Dans la phase hexagonale A, l'oxyde Nd_2O_3 cristallise donc dans le groupe spatial D_{3d}^3 (ou $P\bar{3}m1$, n° 164 des Tables Internationales de Cristallographie), avec une molécule par maille.

Le néodyme occupe le site 2 d (notation de Wyckoff) de symétrie ponctuelle C_{3v} tandis que l'oxygène occupe les sites 1 a et 2 d (Tableau 1). Dans cette structure décrite par Caro comme un assemblage de tétraèdres joints par leurs arêtes / 15 /, le néodyme est coordonné à sept atomes d'oxygène. Trois sont à la distance 2,371 Å, trois à la distance 2,724 Å et un à la distance 2,452 Å.

IV.3 - Description du spectre d'absorption optique et des courbes de susceptibilité magnétique parallèle et perpendiculaire

1 - Spectre optique

Le spectre de $A-Nd_2O_3$ fut enregistré au Laboratoire des Terres Rares à Bellevue, sur poudre à la température de l'hélium liquide ainsi qu'à température ambiante à l'aide d'un spectrographe JARRELL ASH de 3,4 mètres de distance focale, équipé d'un réseau de 590 traits au millimètre. Le domaine spectral couvert va de 10 000 à 31 650 cm^{-1} .

Le spectre obtenu reproduit pour l'essentiel celui que Henderson, Muramoto et Gruber / 16 / avaient obtenu sur monocristal.

Certaines raies du spectre de Henderson et al. apparaissent absentes du spectre enregistré à Bellevue, tandis que d'autres raies attendues n'apparaissaient pas sur le spectre de Henderson et al. Pour obtenir le nombre de composantes théoriques, Henderson et al. ont dédoublé des raies. Les raies en trop dans leur spectre sont probablement dues à la présence d'oxyde en phase monoclinique.

La figure 1 reproduit la décomposition du multiplet fondamental $^4I_{9/2}$ observée (par Henderson, Muramoto et Gruber, d'une part, et par le Laboratoire des Terres Rares à Bellevue, d'autre part).

2 - Susceptibilité magnétique

Mlle A.M. Lejus du Centre d'Etudes et Recherches Métallurgiques de Vitry, avait réalisé un monocristal d'oxyde de néodyme $A-Nd_2O_3$ pur / 41 /.

Ce repérage de l'axe cristallographique C (axe ternaire) de ce monocristal par rapport à ses faces a permis à J.C. Bernier du Laboratoire de Chimie Minérale d'Orsay, de l'orienter dans le champ magnétique et de mesurer les composantes principales de sa susceptibilité magnétique. Les mesures ont été réalisées de 4,2 à 995 K par la méthode de l'échantillon vibrant (FONER) pour les températures inférieures à 300 K et par la méthode de Faraday au-delà de 300 K.

Les courbes représentatives de la susceptibilité magnétique parallèle dans les deux domaines de température ci-dessus ne se raccordent pas bien à cause d'une erreur systématique dans l'un des deux domaines. J.C. Bernier a donc estimé qu'il fallait corriger les mesures à haute température pour rétablir la continuité de la variation de χ avec T / 8 / et nous a communiqué les mesures ainsi corrigées.

L'interprétation qualitative de la variation thermique de $\chi_{//}$ et χ_{\perp} avait déjà été publiée par Tueta et al. / 41 /. Ceux-ci avaient, d'autre part, étudié à 5,77 K et 300 K la variation de la susceptibilité avec l'angle entre la direction du champ magnétique et l'axe C du cristal, et mis en évidence une forte anisotropie de susceptibilité / 41 , 42 /. Nous démontrons en Annexe II la loi de variation de la susceptibilité avec l'angle.

Bien que le monocristal ne soit pas dilué magnétiquement, la susceptibilité que l'on mesure reflète le paramagnétisme d'ions indépendants. La température d'ordre magnétique (de Néel ou de Curie) est en effet sûrement très basse et n'a pas été mesurée à notre connaissance / 43 /.

Les susceptibilités magnétiques mesurées, corrigées du diamagnétisme de l'oxyde de lanthane La_2O_3 , se prêtent donc bien à l'interprétation quantitative décrite aux paragraphes IV.5.c et d.

IV.4 - Hamiltonien électronique et champ cristallin pour Nd^{3+} dans $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$

1 - L'ion libre

a - Introduction

Pour décrire les propriétés découlant de l'existence des trois électrons non appariés sur la couche 4 f, on part du même hamiltonien électronique d'ion libre :

$$\mathcal{H} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (\text{III.1})$$

que dans le cas de l'uranium tétravalent ou du praséodyme trivalent. Cet hamiltonien dépend des quatre mêmes paramètres F_2 , F_4 , F_6 et ζ . Mais la décomposition de la configuration f^3 en termes et multiplets est beaucoup plus compliquée. En particulier le moment angulaire total L et le spin total S ne suffisent plus à identifier tous les termes spectroscopiques.

La méthode des opérateurs tensoriels introduits par Racah, d'une part, l'utilisation des propriétés des représentations irréductibles des groupes continus, d'autre part, ont permis à Racah de calculer les énergies des 17 termes spectroscopiques de la configuration f^3 .

Nous rappelons ci-dessous les résultats obtenus par application des méthodes de Racah.

b - Aperçu de la méthode

A la base des produits antisymétrisés de spin-orbitales (trois spin-orbitales dans le cas de la configuration f^3) on cherche à substituer une base de fonctions propres d'un ensemble complet d'opérateurs commutant entre eux. Il revient au même de choisir une base de fonctions sous-tendant les représentations irréductibles de groupes convenablement choisis : aux fonctions de base sous-tendant la même représentation irréductible d'un groupe (la représentation \mathcal{D}_L du groupe R_3 par exemple) correspondent des valeurs égales de la valeur propre de l'opérateur associé ($L(L+1)$ pour l'opérateur L^2 par exemple).

En étudiant les propriétés de transformation des états des configurations f^N par application d'opérateurs appartenant aux groupes continus R_7 et G_2 , Racah a pu classer tous les états des configurations f^N , que l'on désigne sans ambiguïté par des nombres caractérisant les représentations irréductibles ⁽⁺⁾ :

$$| f^N \quad W \quad U \quad S \quad L \quad J \quad M \rangle$$

où

f^N est la configuration

(+) Nous omettons ici un indice supplémentaire intervenant dans d'autres configurations f^N , mais inutile dans f^3 .

W un triplet de nombres quantiques w_1, w_2, w_3 tels que

$$2 \geq w_1 \geq w_2 \geq w_3 \geq 0$$

définissant une représentation irréductible du groupe R_7 ,

U un doublet de nombres quantiques u_1, u_2 tels que

$$2 \geq u_1 \geq u_2 \geq 0$$

définissant une représentation irréductible du groupe G_2 ,

S le spin total (valeur propre $S(S+1)$ de l'opérateur S^2),

L le moment angulaire orbital total,

J le moment angulaire total,

M la valeur propre de l'opérateur $J_z = L_z + S_z$.

Dans son livre (réf. / 17 /, tableau 21, page 15) Wybourne donne la classification des termes pour les configurations f^N . Nous la reproduisons pour la configuration f^3 sur le Tableau 2.

c - Répulsion électrostatique

La méthode des opérateurs tensoriels de Racah permet de calculer les éléments de matrice :

$$\langle f^N W U S L J M \mid \frac{e^2}{r_{ij}} \mid f^N W' U' S' L' J' M' \rangle$$

sous la forme $\sum_1^3 e_k E^k$, en fonction de trois paramètres E^k . Ces paramètres sont des combinaisons linéaires des paramètres habituels de Slater-Condon : F_2, F_4, F_6 (+)

$$(+)\quad F_2 = \frac{F^2}{225} \quad F_4 = \frac{F^4}{1\,089} \quad F_6 = \frac{25\, F^6}{184\,041}$$

$$\text{avec} \quad F^k = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{[\inf(r, s)]^k}{[\sup(r, s)]^{k+1}} (R_{nl}(r))^2 (R_{nl}(s))^2 dr ds$$

où $\frac{R_{nl}(r)}{r}$ est la partie radiale de la fonction d'onde

TABLEAU 2
Termes spectroscopiques de la configuration f^3

W	U	S	L	Notation conventionnelle
(111)	(00)	3/2	S	4_S
	(10)	3/2	F	4_F
	(20)	3/2	D, G, I	$4_D, 4_G, 4_I$
(210)	(11)	1/2	P, H	$2_P, 2_{H_1}$
	(20)	1/2	D, G, I	$2_{D_1}, 2_{G_1}, 2_I$
	(21)	1/2	D, F, G, H, K, L	$2_{D_2}, 2_{F_2}, 2_{G_2}, 2_{H_2}, 2_K, 2_L$
(100)	(10)	1/2	F	2_{F_1}

TABLEAU 3
Multiplets de la configuration f^3

J	Termes							
1/2	2_P	4_D						
3/2	4_S	2_P	2_{D_1}	2_{D_2}	4_D	4_F		
5/2	2_{D_1}	2_{D_2}	4_D	2_{F_1}	2_{F_2}	4_F	4_G	
7/2	4_D	2_{F_1}	2_{F_2}	4_F	2_{G_1}	2_{G_2}	4_G	
9/2	4_F	2_{G_1}	2_{G_2}	4_G	2_{H_1}	2_{H_2}	4_I	
11/2	4_G	2_{H_1}	2_{H_2}	2_I	4_I			
13/2	2_I	4_I	2_K					
15/2	4_I	2_K	2_L					
17/2	2_L							

que nous reproduisons d'après Wybourne :

$$\begin{aligned} E^1 &= \frac{70 F_2 + 231 F_4 + 2\,002 F_6}{9} \\ E^2 &= \frac{F_2 - 3 F_4 + 7 F_6}{9} \\ E^3 &= \frac{5 F_2 + 6 F_4 - 91 F_6}{3} \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

L'opérateur $\frac{1}{r_{ij}}$ commute avec $\vec{L}_i + \vec{L}_j$ ainsi qu'avec \vec{L}_k , $\forall k \neq i$ ou j , et par conséquent, avec \vec{L} . Il commute de même avec \vec{S} , donc avec $\vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$. Par conséquent, les éléments de matrice de l'hamiltonien électrostatique sont nuls si $S' \neq S$ ou $L' \neq L$, ou $J' \neq J$ ou encore si $M' \neq M$, indépendants de J lorsque $J = J'$, indépendant de M lorsque $M' = M$.

La matrice, purement numérique, des coefficients e_k n'est cependant pas diagonale car $W \neq W'$ ou $U \neq U'$ n'impliquent pas que e_k soit nul.

Les éléments de matrice $e_k (f^3, W U S L ; f^3 W' U' S' L)$ non nuls sont tabulés par Nielson et Koster / 18 /.

d - Interaction spin-orbite

L'hamiltonien de couplage spin-orbite est une somme d'opérateurs scalaires monoélectroniques $\vec{L}_i \cdot \vec{s}_i$; chaque opérateur $\vec{L}_i \cdot \vec{s}_i$ est un produit scalaire d'opérateurs tensoriels.

Les éléments de matrice :

$$\langle f^N W U S L J M \mid \vec{L}_i \cdot \vec{s}_i \mid f^N W' U' S' L' J' M' \rangle$$

non nuls seulement si $J' = J$ et $M' = M$, ont été calculés pour la configuration f^3 en utilisant la méthode de Racah par Judd et Loudon / 19 /. Ils sont évidemment indépendants de M (invariance par rotation).

Les 17 termes spectroscopiques, pour la plupart décomposés par le couplage spin-orbite, engendrent 41 multiplets, recensés dans le Tableau 3. Ce tableau fait apparaître que 7 termes au maximum sont mélangés par le couplage spin-orbite.

La détermination des niveaux d'énergie de l'ion Nd^{+++} libre relatifs à la configuration f^3 , en négligeant les corrections à l'hamiltonien \mathcal{H} (équation III.1) requiert donc la diagonalisation de 8 matrices, dont la dimension est au plus égale à 7.

Au plan expérimental, les énergies des transitions de l'ion libre se déterminent en principe à l'aide d'une décharge électrique qui ionise la vapeur du métal à la valence 3 (spectre du néodyme IV). Les paramètres relatifs à cet ion libre Nd^{3+} sont très mal connus (voir réf. / 20 /, paragraphe 6.3, page 57).

Par contre, les spectres d'absorption ont été enregistrés pour de nombreux composés du néodyme ⁽⁺⁾, et il est possible d'identifier, d'après leur position dans le spectre, un certain nombre de multiplets. Cela est au contraire impossible pour d'autres multiplets comme $^4G_{5/2}$ et $^2G_{7/2}$ pour lesquels on ne peut plus faire l'approximation consistant à traiter J comme un bon nombre quantique. Le mélange de ces multiplets impose donc de ne pas traiter le champ cristallin comme une perturbation vis-à-vis de l'hamiltonien d'ion libre comme on le faisait auparavant.

(+) Dieke a publié dans son livre, paragraphe 13.3, pages 215 à 226, les spectres d'absorption dans le domaine visible de plusieurs composés, ainsi que des tableaux donnant les longueurs d'onde et les énergies de maxima d'absorption.

Pour d'autres composés, comme l'oxalate de néodyme où le champ cristallin est plus faible, le mélange des multiplets peut être négligé en première approximation, et chaque multiplet peut être remplacé par son barycentre pour éliminer l'effet du champ cristallin. A partir des barycentres on détermine les paramètres de l'hamiltonien de l'ion libre, qui pourront servir de première approximation pour tous les composés du néodyme IV (trivalent)

$$\begin{aligned} F_2 \# 320 \text{ cm}^{-1} \quad F_4 \# 50 \text{ cm}^{-1} \quad F_6 \# 5 \text{ cm}^{-1} \\ \zeta \# 900 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

L'effet néphélauxétique ou de décalage vers les grandes longueurs d'onde des motifs des spectres de différents composés de néodyme par rapport à celui d'une solution aqueuse reflète une diminution des paramètres de Slater-Condon par rapport à ceux de l'ion libre.

Wybourne (réf. / 17 /, note en bas de page 40) avait souligné que les rapports F_4/F_2 et F_6/F_2 expérimentaux sont voisins des rapports que l'on calcule en supposant que la partie radiale de la fonction d'onde est celle d'une orbitale 4f hydrogénoïde ($F_4/F_2 = 0,138$ et $F_6/F_2 = 0,0151$). Cette remarque est très importante en pratique car elle permet, dans la phase préliminaire de l'ajustement de paramètres, de réduire le nombre de ces paramètres ajustables de l'hamiltonien. Mais il est excessif d'affirmer, comme le fait Wybourne, que "les rapports des intégrales de Slater s'avèrent particulièrement insensibles à la forme précise des fonctions d'onde". Car si les trois paramètres F_2 , F_4 , F_6 subissaient la même diminution relative, l'énergie de la transition ${}^7F_0 \longrightarrow {}^5D_0$ de l'euprécium (configuration f^6) serait diminuée, alors qu'il arrive qu'elle soit augmentée comme l'ont montré Caro, Beavry et Antic / 21 /. L'augmentation de l'énergie $E({}^5D_0) - E({}^7F_0)$ implique une augmentation des rapports F_4/F_2 et F_6/F_2 .

2 - L'ion Nd^{3+} dans un champ cristallin de symétrie C_{3v}

A l'hamiltonien de l'ion libre s'ajoute l'hamiltonien de champ cristallin qui en symétrie C_{3v} dépend de six paramètres ajustables B_q^k

$$\mathcal{V}_{C_{3v}} = \sum_{i=1,2,3}^{\text{électrons}} \left\{ B_0^2 C_0^2(i) + B_0^4 C_0^4(i) + B_3^4 (C_{-3}^4(i) - C_3^4(i)) \right. \\ \left. + B_0^6 C_0^6(i) + B_3^6 (C_{-3}^6(i) - C_3^6(i)) + B_6^6 (C_{-6}^6(i) + C_6^6(i)) \right\} \quad (\text{III.4})$$

où les opérateurs qui multiplient les B_q^k sont, à des facteurs multiplicatifs près, les harmoniques sphériques réels (que nous avons tabulés au Chapitre I, Tableau 13) :

$$C_0^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Z_k^0 \quad (\text{III.5})$$

$$C_{-3p}^k + (-1)^p C_{3p}^k = \sqrt{2} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Z_k^{3p,S} \quad (p \text{ positif})$$

L'hamiltonien $\mathcal{H}_{\text{total}} = \mathcal{H}_{\text{ion libre}} + \mathcal{V}_{C_{3v}}$ ne décompose pas seulement les multiplets de la configuration f^3 . Les éléments de matrice non nuls de $\mathcal{V}_{C_{3v}}$ relatifs à des états $|f^3 \text{ W U S L J M}\rangle$ appartenant à des multiplets différents (l'un des nombres quantiques W U S L J au moins est différent) mélangent en outre les multiplets.

Comme C_{3v} est un groupe de symétrie plus basse que la symétrie cubique, et puisque le théorème de Kramers (réf. / 22 /, Chapitre 15) s'applique à la configuration f^3 , chaque multiplet de nombres quantiques W U S L J est décomposé en $(J + \frac{1}{2})$ doublets de sorte que la matrice de l'hamiltonien total a toutes ses valeurs propres doubles :

$$\frac{C_{14}^3}{2} = 182.$$

Les fonctions d'onde de la configuration f^3 à nombre impair d'électrons sous-tendent les représentations irréductibles "bivaluées" du double groupe C'_{3v} . Les arguments habituels de la théorie des groupes finis (réf. / 22 /, Chapitre 12) permettent de montrer que les éléments de matrice de l'hamiltonien (total) sont nuls pour deux états sous-tendant des représentations irréductibles différentes de C'_{3v} . Tous les états $|f^3 W U S L J M\rangle$ pour lesquels $M = \frac{3}{2}(2n+1)$ (où n est entier) sous-tendent les représentations irréductibles conjuguées Γ_5 et Γ_6 du double groupe C'_{3v} (dont la table de caractères est donnée par Wybourne dans son livre / 17 /, page 177).

Les états $|f^3 W U S L J M\rangle$ pour lesquels $M = 3n \pm \frac{1}{2}$ sous-tendent la représentation irréductible Γ_4 du double groupe C'_{3v} .

A partir des 41 multiplets, on détermine que 124 états sous-tendent $\Gamma_5 + \Gamma_6$ et que les 240 états restants sous-tendent Γ_4 .

L'opérateur de champ cristallin étant une somme d'opérateurs tensoriels du type $T_{3p}^{(k)}$, les seuls éléments de matrice non nuls sont ceux pour lesquels $\Delta M = 3$. Les éléments de matrice :

$$\langle \alpha, M = 3n + \frac{1}{2} | \mathcal{H} | \alpha', M' = 3n' - \frac{1}{2} \rangle$$

sont donc nuls. La matrice de l'hamiltonien \mathcal{H} dans la base des 240 états sous-tendant Γ_4 se factorise donc en deux matrices de dimension 120, qui ont les mêmes valeurs propres (d'après le théorème de Kramers).

On est donc finalement amené à la diagonalisation d'une matrice de dimension 120 et d'une matrice de dimension 124. A ces dimensions élevées correspondent des temps de calcul beaucoup plus importants que pour les configurations f^1 et f^2 . Cette remarque explique que nous ayons abordé le problème de la détermination des paramètres de l'hamiltonien de manière différente.

Le calcul des très nombreux éléments de matrice du champ cristallin dans la base des états de la configuration serait impraticable si l'on n'utilisait pas les propriétés des opérateurs tensoriels de Racah.

D'après le théorème de Wigner-Eckart, les éléments de matrice de

$$U_q^{(k)} = C_q^{(k)}(1) + C_q^{(k)}(2) + C_q^{(k)}(3)$$

(nuls si $S' \neq S$, puisque $U_q^{(k)}$ n'agit que sur les variables orbitales) s'expriment à l'aide de symboles $3j$ et d'éléments de matrice réduits :

$$\begin{aligned} \langle f^3 \text{ W U S L J M } | U_q^{(k)} | f^3 \text{ W' U' S' L' J' M' } \rangle = \\ (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle f^3 \text{ W U S L J } || U^{(k)} || f^3 \text{ W' U' S' L' J' } \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

Les éléments de matrice réduits s'expriment eux-mêmes en fonction d'éléments de matrice doublement réduits à l'aide de la formule suivante donnée par Wybourne (dans son livre / 17 /, page 165 ; dans l'écriture ci-dessous nous avons fait la correction signalée par Wybourne lui-même / 23 /) :

$$\begin{aligned} \langle f^3 \text{ W U S L J } || U^{(k)} || f^3 \text{ W' U' S' L' J' } \rangle = \\ (-1)^{J+S+k+L'} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \left\{ \begin{matrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{matrix} \right\} \\ \langle f^3 \text{ W U S L } ||| U^{(k)} ||| f^3 \text{ W' U' S' L' } \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

Dans cette formule, l'expression entre accolades est un symbole - 6 j. Les éléments de matrice doublement réduits sont publiés dans les tables de Nielson et Koster / 18 /.

Madame Derouet, du Laboratoire des Terres Rares à Bellevue, a calculé ces éléments de matrice sur ordinateur au C.I.R.C.E. (à Orsay).

La matrice H de l'hamiltonien totale est une somme algébrique de matrices $H = \sum_k p_k M_k$ où p_k sont les paramètres dépendant de la fonction d'onde radiale et M_k les matrices déterminées par les méthodes résumées aux paragraphes III.4.1 et III.4.2.

IV.5 - Interprétation des faits expérimentaux

a - Introduction

L'interprétation des observations relatives aux niveaux d'énergie de la configuration $4f^3$ pour l'oxyde de néodyme consiste essentiellement en la détermination des paramètres de l'hamiltonien électronique total. Comme on l'a vu aux paragraphes III.4.1 et III.4.2, ces paramètres sont de deux sortes :

- F^2, F^4, F^6 et ζ (ou E^1, E^2, E^3 et ζ) existent même pour l'ion libre. Leurs valeurs pour Nd^{3+} , et la nécessité de compléter l'hamiltonien d'ion libre et d'introduire de nouveaux paramètres sont discutés en b ;
- les paramètres de champ cristallin sont spécifiques de la matrice considérée. Leur détermination préalable approchée fait l'objet du paragraphe IV.5.c.

L'ensemble de ces paramètres permet alors d'aborder le problème général au paragraphe IV.5.d.

b - Paramètres d'ion libre

Les paramètres d'ion libre ont été déterminés pour le néodyme dans plusieurs composés : le trichlorure de lanthane $LaCl_3$ / 24, 25 /, le trifluorure de lanthane LaF_3 / 26 /, l'éthylsulfate de néodyme $Nd(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$ / 27 /, le grenat

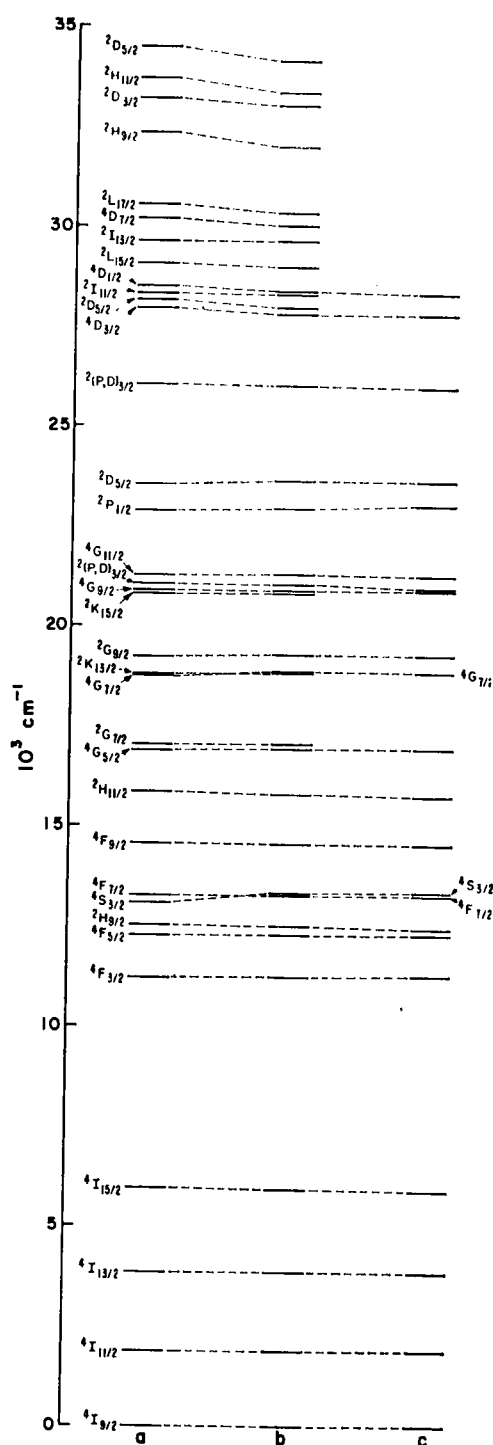


Fig.1 NIVEAUX D ENERGIE DE L'ION Nd⁺⁺⁺ LIBRE

a) Calculés par J.C. EISENSTEIN , J.Chem. Phys. 39 , 2134 (1963)

b) Calculés par K.RAJNAK , J.Chem. Phys. , 43 , 847 (1965)

c) Expérimentaux

(d'après K.RAJNAK)

TABLEAU 4
Paramètres d'ion libre pour Nd³⁺ dans différentes matrices cristallines (en cm⁻¹)

	Nd : LaF ₃	Ethylsulfate de néodyme	Nitrate de néodyme	Nd : LaCl ₃		Nd : Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Nd : Y ₂ O ₃	Nd ₂ O ₂ S
F ₂	338,439	331,33	328,359	327,495	319,40	326,578	321,55	326,3
F ₄	47,153	47,956	50,708	48,665	47,665	47,866	46,693	47,95
F ₆	5,579	5,313	5,040	5,356	4,819	5,069	5,190	5,27
E ₁	5 083,58	4 989,73	4 976,601	4 987,66	4 784,83	4 896,18	4 853,9	4 939
E ₂	26,23	24,96	23,502	24,33	23,28	24,27	24,20	24,36
E ₃	489,14	486,97	495,791	480,69	481,92	486,27	471,87	480,2
Σ	882,109	880,11	872,525	884,58	880	878,04	877,59	856
réf.	26	27	30	24	25	28	29	38

Note : Le signe + indique que les paramètres ont été obtenus dans un ajustement tenant également compte des paramètres d'interaction de configuration de Trees et de Judd.

d'aluminium et d'yttrium $Y_3Al_5O_{12}$ / 28 /, l'oxyde d'yttrium / 29 /, le nitrate de néodyme hydraté / 30 /.

On observe sur le Tableau 4 où sont rassemblés les paramètres d'ion libre de ces cinq composés qu'ils varient très peu d'un composé à l'autre. En extrapolant, on prévoit qu'il en est de même avec $A-Nd_2O_3$ dont on connaît ainsi a priori les quatre paramètres d'ion libre avec une assez bonne approximation.

La comparaison entre les niveaux d'énergie d'ion libre calculés avec les quatre paramètres F_2, F_4, F_6, ζ et les niveaux d'énergie observés dans le spectre de l'ion Pr III (c'est-à-dire Pr^{2+}) isoélectronique de Nd^{3+} avait montré / 31 / depuis longtemps la nécessité d'ajouter à l'hamiltonien d'ion libre des termes correctifs représentant la perturbation des niveaux d'énergie par interaction entre la configuration f^N étudiée et les configurations excitées. Wybourne donne dans son livre (réf. / 17 /, page 72) l'expression de l'opérateur effectif représentant cet effet :

$$\delta(\psi, \psi') \left[\alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) \right] \quad (III.8)$$

ainsi que les éléments de matrice $G(G_2)$ et $G(R_7)$ qui dépendent des nombres quantiques U et W définis au paragraphe IV.4.a. Les paramètres α, β, γ apparaissent sur le Tableau 5.

Cet opérateur effectif représente les excitations à deux électrons. Mais il ne suffit pas pour représenter les excitations d'un seul électron. Pour représenter l'interaction avec des configurations excitées du type $|^{N-1} l' |$ ou $|^{4 l'+1} |^{N+1} |$, il faut ajouter des termes correctifs où les opérateurs effectifs à trois particules (réf. / 17 /, formule (2-130), page 73) sont des produits convenablement symétrisés d'opérateurs tensoriels $U_q^{(k)}$ à une particule.

La condition triangulaire $k \leq l + l'$ sur les éléments de matrice de ces opérateurs pour des électrons f , et la condition $k + l + l' = 2n$ imposent $k = 2, 4$ ou 6 .

TABLEAU 5

Paramètres d'un ion libre pour Pr III et Nd³⁺ dans différentes matrices cristallines (en cm⁻¹)

	Pr III	Nd ³⁺ : LaCl ₃	Nd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	A-Nd ₂ O ₃			Nd ³⁺ libre (théorie)
				a	b	c	
E ¹	4 863,4	4 785	4 976,60	4 944,37	4 933,41	4 962,52	6 929,9
E ²	19,79	23,28	23,50	23,29	22,98	23,86	38,28
E ³	410,1	481,92	495,79	474,88	474,40	481,48	734,40
Σ	665,0	880	872,52	865,15	861,30	859,60	1 069,87
α	31,65	22,08	20,46	20,63	20,12	20,17	
β	- 839,7	- 650	- 581,12	- 816,54	- 817,24	- 697,29	
γ	-3 164	1 586	750,0	750,0	750,0	750,0	
T ₂	391	377	0	31,92	31,92	31,92	
T ₃	35	40	31,47	21,80	20,10	36,92	
T ₄	86	63	71,71	244,98	243,13	79,68	
T ₆	-262	- 292	- 260,89	- 180,71	- 202,97	- 132,48	
T ₇	320	358	262,06	128,72	172,95	- 59,42	
T ₈	316	354	0	155,16	155,16	155,16	
Réf.	33,34	25	30	40			35

Les opérateurs effectifs à trois particules caractérisés par les triplets (k, k', k'') sont donc au nombre de dix / 32 / : (222) , (422) , (442) , (444) , (622) , (642) , (644) , (662) , (664) , (666) .

K. Rajnak / 33 / en introduisant ces opérateurs effectifs à trois électrons a sensiblement amélioré l'accord entre les niveaux calculés et observés du spectre de Pr III, à l'aide de cinq paramètres (cinq opérateurs) seulement. Si l'on néglige la configuration excitée $f^{N-1} h^1$, les dix paramètres sont ramenés à neuf.

Judd / 34 / a montré que les effets de trois des neufs opérateurs effectifs restants sont reproduits par ceux des opérateurs à deux électrons.

Ainsi le nombre d'opérateurs à trois électrons se trouve-t-il ramené à six. Les éléments de matrice des ces six opérateurs $t_2, t_3, t_4, t_6, t_7, t_8$ sont tabulés par Judd (réf. / 34 /, Tableau 8). Les paramètres correspondants, ainsi que les paramètres E^1, E^2, E^3 et ζ , figurent sur le Tableau 5 pour l'ion Pr III, et pour Nd^{3+} dans $Nd(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ et $A-Nd_2O_3$ (déterminés au cours de ce travail). Nous y avons fait figurer les paramètres de la répulsion électrostatique et du couplage spin-orbite calculés de façon théorique par Fraga et al. / 35 /.

Dans la mesure où les paramètres calculés par Fraga et al. sont représentatifs de l'ion Nd^{+++} libre, un effet néphélauxétique très important se manifeste. Nous reviendrons plus loin sur l'effet néphélauxétique.

c - Détermination approchée des paramètres de champ cristallin

Connaissant la structure cristalline de $A-Nd_2O_3$, on peut évaluer les paramètres de champ cristallin dans le modèle des charges ponctuelles (Tableau 6, colonne 1). Les paramètres ainsi calculés ne sont généralement pas en accord avec l'expérience. Faucher et Caro / 36 / ont observé dans le cas de l'euprimum trivalent dilué dans $LaAlO_3$ que la décomposition observée des multiplets $^7F_{1,2,3,4}$ de Eu^{3+} était bien

TABLEAU 6
Paramètres de l'hamiltonien de champ cristallin (en cm^{-1})

La forme de cet hamiltonien est donnée dans la formule (III.4)

	A-Nd ₂ O ₃		Nd ₂ O ₃ ^S	Eu ³⁺ : La ₂ O ₃	A-Nd ₂ O ₃			Rapport $\frac{B(k)}{q \text{ expérimental}}$ $\frac{B(k)}{q \text{ charges ponctuelles}}$	
						b	a		
2B_0	- 171	- 44,5	+ 194	- 700	- 460	- 804	- 818	4,8 - 5,5	
4B_0	279	538	+ 912	+ 520	+ 985	970	1 196	2,4 - 4,3	
4B_3	- 1 256	- 2 414	+ 925	+ 1 521	- 896	- 1 367	- 1 338	1,06 - 1,3	
6B_0	371	2 782	+ 512	+ 400	+ 423	748	557	1,5 - 2,0	
6B_3	+ 135	1 012	- 301	- 187	+ 509	183	246	0,6 - 1,8	
6B_6	+ 219	1 642	+ 257	+ 295	+ 1 004	804	847	2,7 - 4,6	
Commentaires	Charges ponctuelles	Estimation à partir des paramètres ci-contre à partir des coeff. empiriques de Faucher et Caro.	réf. 37	réf. 38	Premier ajustement, voir texte paragr. III.5.c	Second ajustement, d'après le spectre optique à 4,2 K.	Troisième ajustement, d'après le spectre optique à 4,2 K.	Quatrième ajustement, d'après la décomposition du multiplet fondamental et la susceptibilité parallèle	Voir texte paragr. III.5.d

reproduite si l'on multiplie les paramètres B_q^2 , B_q^4 et B_q^6 calculés par les coefficients 0,26, 1,93 et 7,5 respectivement (Tableau 6, colonne 2). Cependant, il est peu vraisemblable a priori que ces paramètres puissent dépasser $2\,000\text{ cm}^{-1}$; d'autres estimations préalables des paramètres de champ cristallin sont donc nécessaires.

La quasi-invariance des propriétés chimiques des composés des terres rares lorsque l'on change la nature de la terre rare implique, entre autres, que les paramètres du champ cristallin ne doivent guère changer dans la série des oxydes $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (structure hexagonale) et l'on pourrait se guider d'après les autres oxydes des terres rares de même structure. En fait, parmi les cinq oxydes existant dans la phase hexagonale A, seuls Ce_2O_3 et Pr_2O_3 dont la structure électronique est plus simple que celle de Nd_2O_3 peuvent fournir des indications; nous n'avons pas trouvé de détermination du champ cristallin de Ce_2O_3 ou Pr_2O_3 dans la littérature.

Mais l'étude détaillée du champ cristallin dans La_2O_3 dopé à l'euprasiu trivalent par Linares et Louat / 37 / nous indique des paramètres pouvant servir de point de départ pour Nd_2O_3 , et que nous donnons le Tableau 6 (+).

Par ailleurs, l'oxyde $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ et l'oxysulfure $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ sont isostructuraux / 16, 38 /; Caro et Derouet ont, en outre, montré que ces deux composés se situent tous les deux à l'extrémité "covalente" de la suite des composés du néodyme classés d'après l'énergie de la transition entre le double fondamental (issu du multiplet fondamental $^4I_{9/2}$) et l'unique doublet constituant le multiplet $^2P_{1/2}$, non décomposé par le champ cristallin.

Le champ cristallin de $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ que Souillat a déterminé en étudiant la décomposition des multiplets $^4I_{9/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$ et $^4F_{9/2}$ constitue un autre

(+) Les paramètres B_n^m de Linares et Louat sont habituellement notés $A_n^m \langle r^n \rangle$, et sont différents des paramètres B_m^n de Wybourne que nous utilisons dans ce chapitre. La table de correspondance entre les $A_n^m \langle r^n \rangle$ et les B_m^n que Wybourne donne dans son livre (réf. / 17 /, page 165) comporte de nombreuses erreurs; une table rectifiée a été publiée par Kassman, J. Chem. Phys., 53, 4118 (1970).

point de départ pour le champ cristallin de $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (Tableau 6). Les paramètres de $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ et de $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ ont le même signe et le même ordre de grandeur sauf en ce qui concerne B_0^2 .

En raison de la complexité de la configuration électronique f^3 qui se reflète dans les dimensions élevées des matrices de l'hamiltonien que nous avons soulignée plus haut, nous avons seulement cherché, dans un premier temps, à interpréter la décomposition du multiplet fondamental $^4I_{9/2}$ en cinq doublets de Kramers, qui se traduit expérimentalement par la décomposition en cinq raies de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ (figure 2). Les paramètres de champ cristallin étant plus nombreux que les données expérimentales (les quatre intervalles d'énergie fixant la décomposition de $^4I_{9/2}$), nous avons choisi de tenir compte simultanément de la variation thermique des susceptibilités magnétiques parallèle et perpendiculaire.

Le programme KIND 4192 que nous avons écrit, calcule la décomposition du multiplet $^4I_{9/2}$ (en cm^{-1}) ainsi que les susceptibilités parallèle et perpendiculaire pour les températures des points expérimentaux en fonction des paramètres du champ cristallin, et ajuste ces paramètres. Les paramètres ainsi obtenus figurent dans la colonne 5 du Tableau 6.

Le paramètre B_6^6 est quatre fois plus grand que pour $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$. Les paramètres B_3^4 et B_3^6 ont le même ordre de grandeur dans l'oxyde et l'oxysulfure à condition de changer leurs signes dans l'un des deux composés ⁽⁺⁾ (les signes de B_3^4 et B_3^6 pris individuellement n'ont pas de sens physique, seul leur signe relatif en a un). Les deux composés diffèrent notablement par le paramètre B_0^2 qui change de signe (et ce changement de signe là est significatif).

(+) Le champ cristallin est invariant par changement de signe simultané de B_3^4 et de B_3^6 . Un tel changement de signe correspond à un changement de repère dans lequel les axes tournent de π autour de l'axe de symétrie d'ordre 3 (axe C de la maille hexagonale).

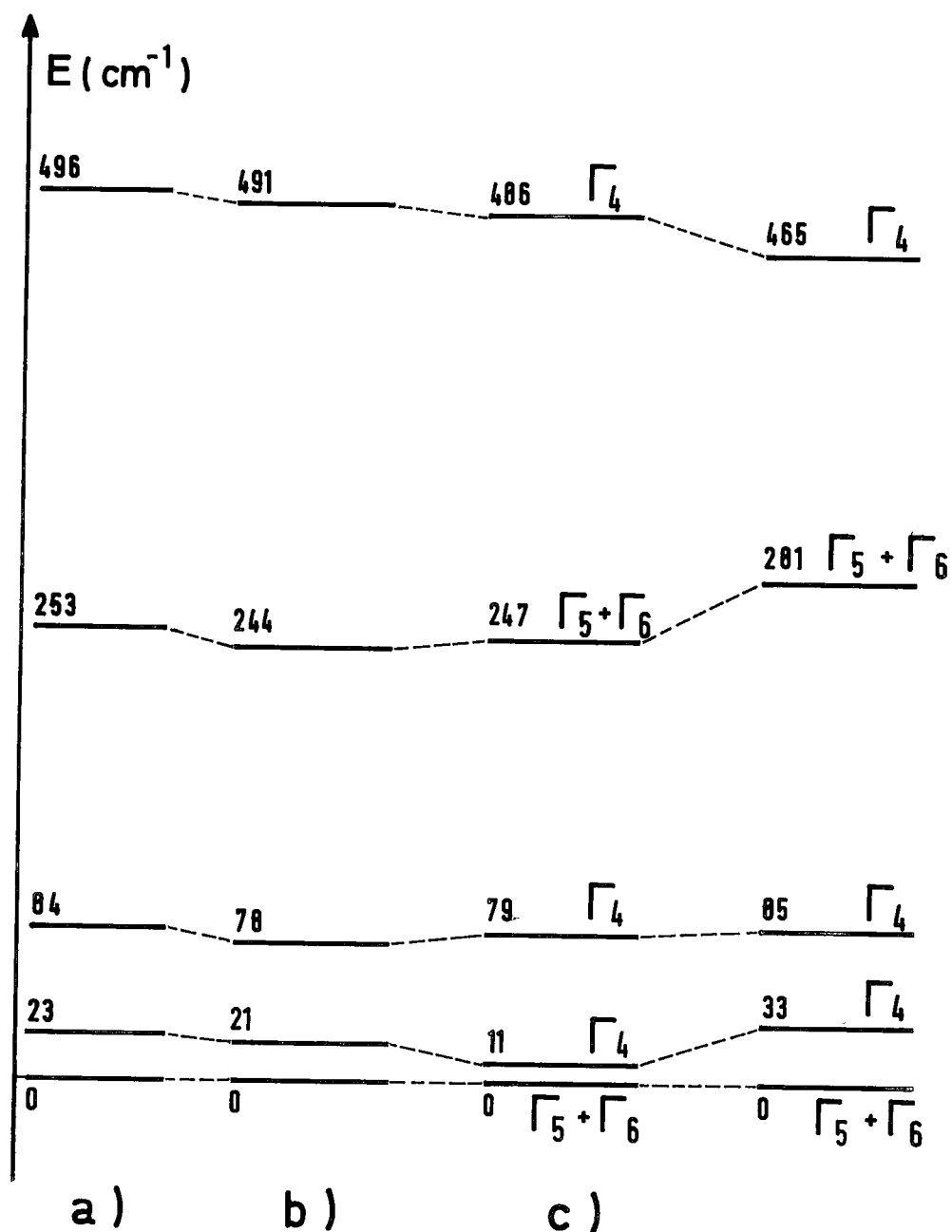


Fig. 2 - DECOMPOSITION DU MULTIPLET FONDAMENTAL
 $^4I_{9/2}$ DANS $A.Nd_2O_3$

Cette différence importante entre les ensembles de paramètres de champ cristallin de l'oxysulfure et de l'oxyde dans cette première détermination se manifeste dans la succession différente des représentations irréductibles associées aux cinq doublets de $^4I_{9/2}$ (figure 3). Mais à chaque fois, le doublet fondamental sous-tend les représentations irréductibles conjuguées $\Gamma_5 + \Gamma_6$ du double groupe C'_{3v} .

Il en résulte que les fonctions d'onde du doublet fondamental du multiplet $^4I_{9/2}$ (que nous considérons pour l'instant comme non mélangé aux autres doublets) se décomposent sur les états $^4I_{9/2}, M$ de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\Psi &= a \left| 9/2 \right\rangle + b \left| 3/2 \right\rangle + c \left| -9/2 \right\rangle \\ \bar{\Psi} &= c \left| 9/2 \right\rangle + b \left| -3/2 \right\rangle - a \left| -9/2 \right\rangle\end{aligned}$$

Quels que soient les coefficients a, b, c , les éléments de matrice $\langle \Psi | J + | \bar{\Psi} \rangle$ et $\langle \Psi | J - | \bar{\Psi} \rangle$ sont nuls. Un champ magnétique perpendiculaire à l'axe C_3 du cristal ne peut donc décomposer un tel doublet par effet Zeeman. Si l'on applique un champ magnétique statique parallèle au champ magnétique extérieur appliqué, le doublet $(\Psi, \bar{\Psi})$ est cette fois décomposé par effet Zeeman, mais il est impossible d'induire une transition entre les deux composantes Zeeman à l'aide d'un champ magnétique hyperfréquence perpendiculaire au champ statique à cause de la nullité des éléments de matrice ci-dessus.

Ainsi s'explique le fait que nous n'ayons pas observé de spectre de résonance paramagnétique électronique pour $A-Nd_2O_3$ pur ou dilué dans La_2O_3 , à 4,2 Kelvins.

Ce résultat négatif confirme la nature de la représentation associée au doublet fondamental : $\Gamma_5 + \Gamma_6$.

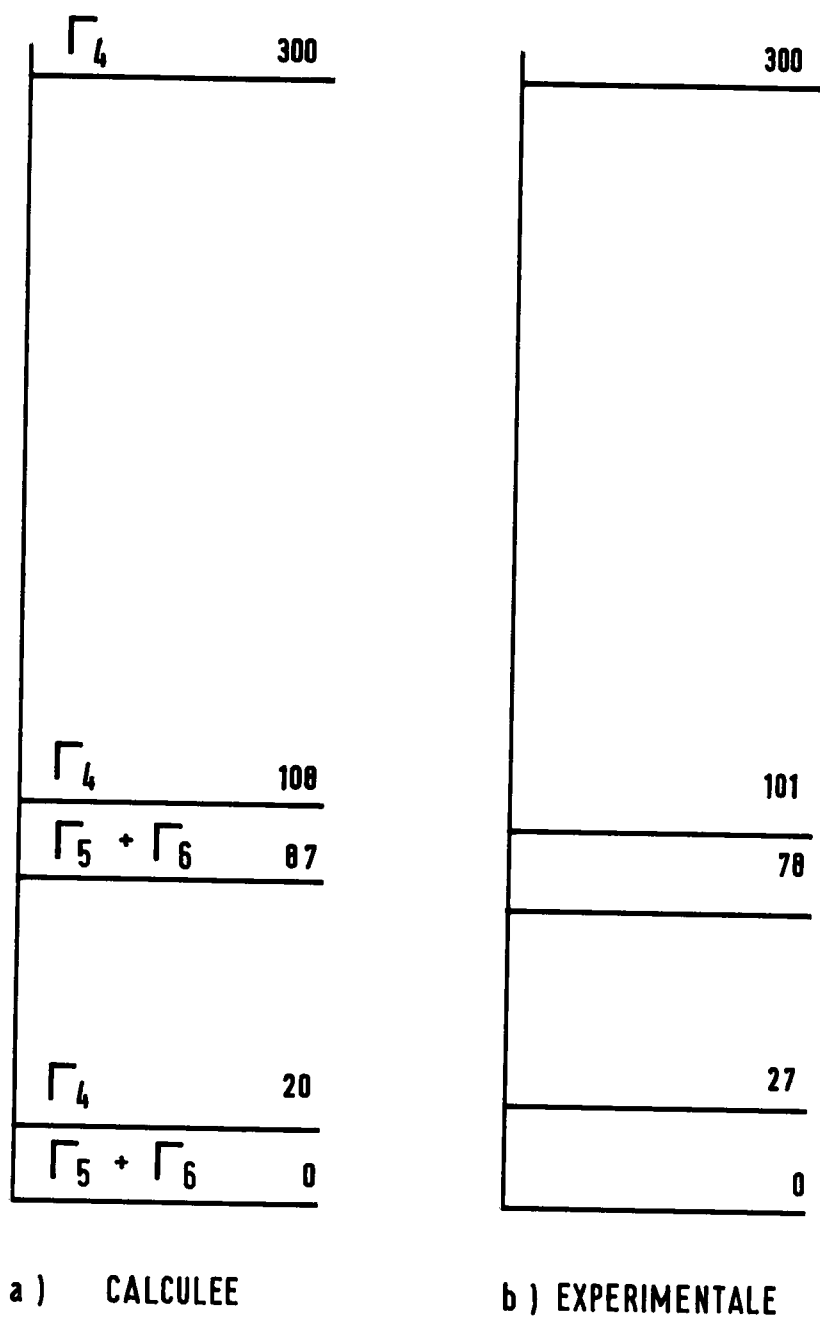


Fig. 3 - DECOMPOSITION DU MULTIPLET FONDAMENTAL $^4I_{9/2}$ DANS Nd_2O_2S
(d'après SOUILLAT, ref. [28])

d - Simulation de la configuration $4f^3$ dans $A-Nd_2O_3$

Les paramètres d' "ion libre" connus a priori et les paramètres de champ cristallin déterminés ci-dessus permettent une première diagonalisation de la matrice de l'hamiltonien \mathcal{H}_{total} .

Cette diagonalisation fournit les valeurs propres de l'énergie que l'on peut alors comparer aux niveaux d'énergie expérimentaux des multiplets. Les écarts $|E_{observé} - E_{calculé}|$ sont systématiquement plus grands pour certains multiplets comme $^4G_{5/2}$, $^2H_{2\ 9/2}$ et $^2H_{2\ 11/2}$ en particulier (+).

De même, la décomposition calculée des multiplets par le champ cristallin ne reproduit pas toujours convenablement la décomposition observée. Un mélange entre les états des divers multiplets peut parfois expliquer ce désaccord. Mais certains états sont représentés par les fonctions d'onde d'un seul multiplet quasiment pur, et la cause des désaccords observés doit être recherchée ailleurs.

On cherche alors à simuler le spectre d'absorption à 4,2 K en ajustant les six paramètres de champ cristallin, les paramètres d'ion libre étant maintenus bloqués. Les paramètres de champ cristallin que l'on obtient ainsi (Tableau 6, colonne 6) sont le point de départ d'un ajustement portant sur les dix-neuf paramètres de l'hamiltonien électronique, et qui donne le résultat figurant sur le tableau 6, colonne 7, et sur le Tableau 5, colonne b, pour les paramètres d'ion libre.

Les valeurs propres et fonctions propres de l'hamiltonien correspondant aux paramètres ainsi obtenus permettent alors de calculer les susceptibilités magnétiques parallèle et perpendiculaire sans faire cette fois l'hypothèse que le multiplet fonda-

(+) Ce désaccord apparent s'expliquait pour certains multiplets par une erreur typographique dans la formule (III.7) (vide supra, paragraphe IV.4.2).

mental $4I_{9/2}$ est "pur" et seul peuplé. Cependant, en faisant varier notablement les paramètres de champ cristallin, il était apparu que la susceptibilité perpendiculaire calculée dans cette approximation varie beaucoup moins que la susceptibilité parallèle. Aussi avons-nous limité le calcul de la susceptibilité magnétique tenant compte du mélange des multiplets et de la population de plusieurs multiplets à la seule susceptibilité parallèle.

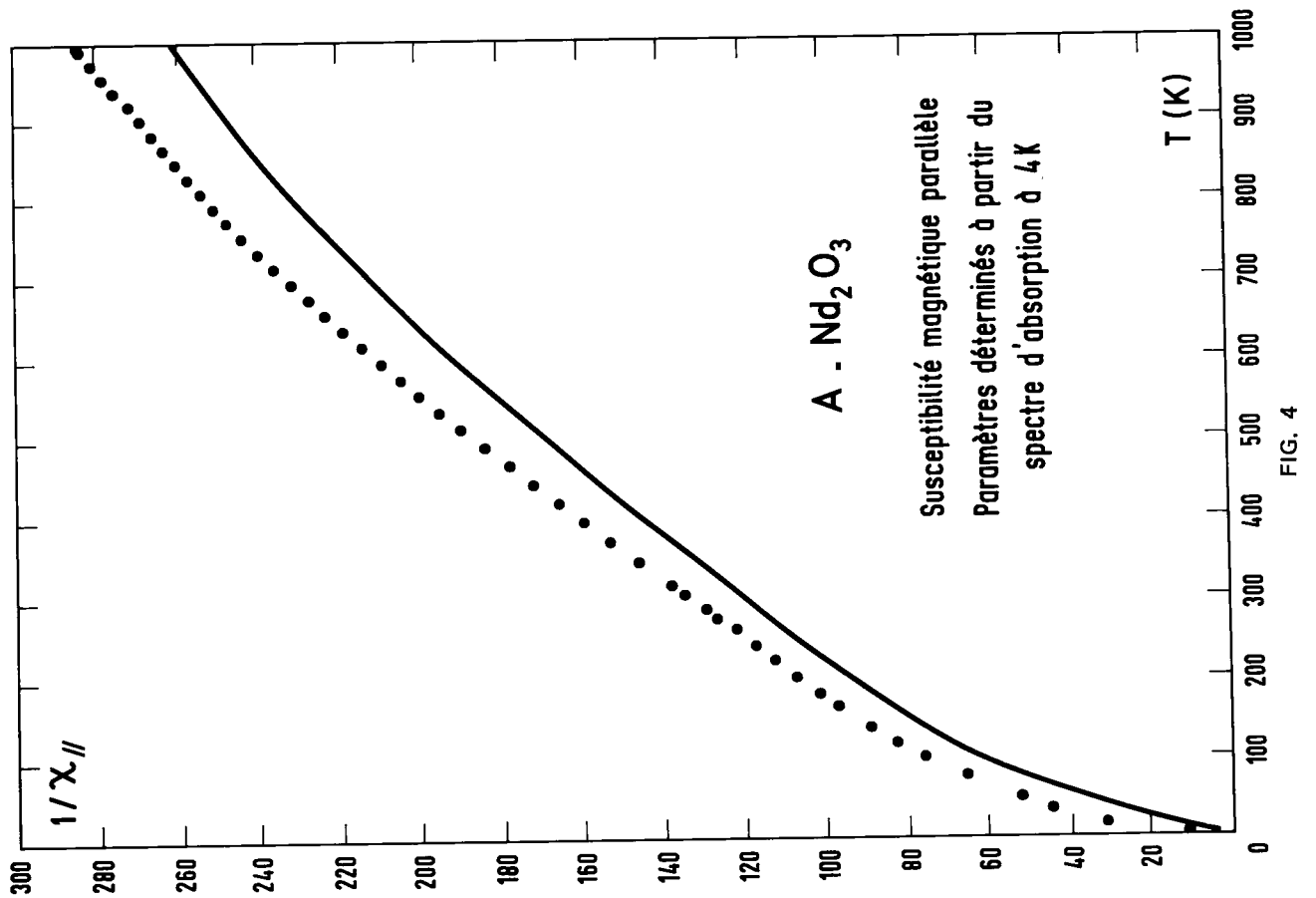
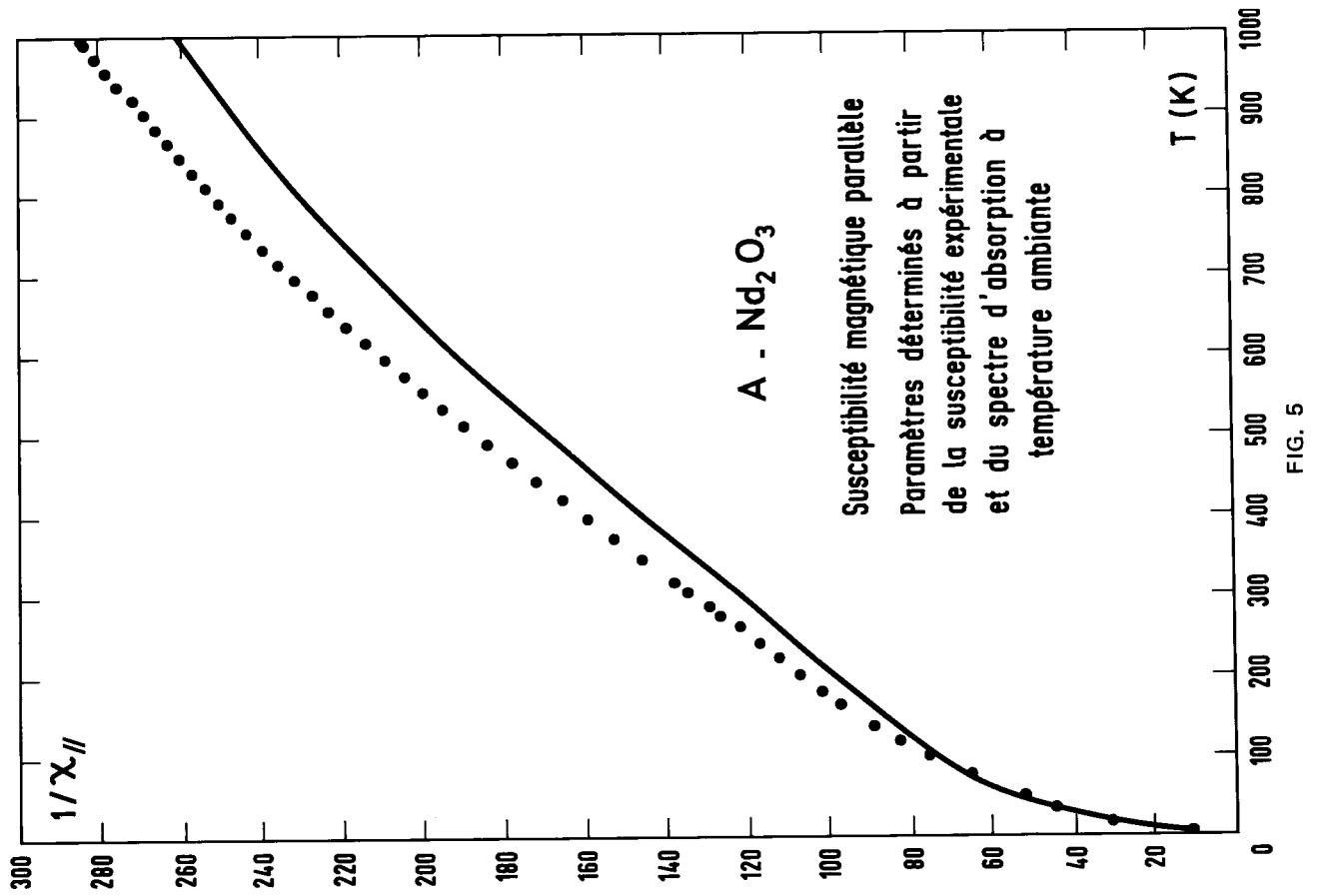
Ce calcul tient compte des 18 premiers niveaux d'énergie, c'est-à-dire des multiplets $4I_{9/2}$, $4I_{11/2}$ et $4I_{13/2}$; les niveaux d'énergie suivants, à $6\ 000\text{ cm}^{-1}$ et plus, au-dessus du niveau fondamental ne sont pas peuplés de façon appréciable même à $1\ 000\text{ K}$ (température maxima des mesures de susceptibilité magnétique) et ont été négligés. De même on n'a tenu compte que du mélange des multiplets $4I_{9/2}$, $4I_{11/2}$ et $4I_{13/2}$ entre eux et avec les multiplets $2H_{2\ 9/2}$ et $2H_{2\ 11/2}$.

Bien que la structure du programme NDSUSPAR de calcul de la susceptibilité magnétique parallèle permette un calcul complet tenant compte de tous les états de la configuration $f^3 (+)$, le transfert manuel de données numériques a imposé cette limitation.

La susceptibilité magnétique parallèle calculée correspondant aux paramètres du Tableau 6, colonne 7, reproduit assez mal à basse température le comportement de la susceptibilité expérimentale (figure 4).

(+) A une température très élevée, on trouverait alors (cf. calcul de l'Appendice de Theoret. Chim. Acta, 17, 41 (1976)) pour susceptibilité d'une configuration f^3 dégénérée :

$$T \chi_{(T)} = \frac{N \beta^2}{k} \cdot \frac{165}{13} = 4,76133$$



L'hamiltonien électronique total :

$$\mathcal{H} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \zeta \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i +$$

$$\alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) +$$

$$T_2 t_2 + T_3 t_3 + T_4 t_4 + T_6 t_6 + T_7 t_7 + T_8 t_8 + \mathcal{V}_{C_{3v}}$$
(III.9)

(où $\mathcal{V}_{C_{3v}}$ est l'hamiltonien de champ cristallin défini au paragraphe III.4.2, formule (III.4)), ne permet donc pas de rendre compte de façon vraiment satisfaisante de la décomposition de la configuration f^3 pour $A-Nd_2O_3$.

L'ajustement des paramètres de l'hamiltonien pour reproduire la décomposition du multiplet fondamental et la variation thermique de la susceptibilité parallèle donne les paramètres figurant sur les Tableaux 5 (colonne a) et 6 (colonne a). La figure 4 montre le très bon accord obtenu avec ces paramètres entre les valeurs observées et calculées de la susceptibilité parallèle.

e - Conclusion / 40 /

Il apparaît donc finalement qu'un seul "jeu" de paramètres ne suffit pas à rendre compte de la structure électronique de $A-Nd_2O_3$ bien que l'on ait introduit dans l'hamiltonien neuf termes représentant la perturbation par l'interaction de configuration.

Les paramètres de champ cristallin, en effet, varient avec la distance néodyme-oxygène, qui varie elle-même avec la température. Pour réconcilier les différentes informations sur la structure électronique, il conviendrait donc d'introduire dans le modèle l'hypothèse d'une variation (linéaire) des paramètres de champ cristallin avec la température.

Les paramètres ajustés d'après le spectre à 4,2 K (Tableaux 5 et 6, colonnes b) devraient, par contre, conduire aux bonnes valeurs des facteurs g des états excités, dont certaines seraient mesurables par résonance paramagnétique électronique des niveaux excités / 39 /.

Nous observons enfin que les valeurs des coefficients multiplicateurs donnés par Faucher et Caro / 36 / pour obtenir une première estimation des paramètres de champ cristallin (Tableau 6, colonne 2) ne conviennent pas au cas de l'oxyde. La

dernière colonne donne les rapports $\frac{(B_q^{(k)})_{\text{expérimental}}}{(B_q^{(k)})_{\text{électrostatique}}}$ des coefficients du champ

cristallin "expérimentaux" et calculés dans le modèle des charges ponctuelles. Les deux rapports pour $k = 4$ qu'on s'attendait à trouver très voisins, parce qu'ils dépendent en principe des mêmes intégrales de fonctions d'ondes radiales, sont en fait notablement différents. Il en est de même pour les trois rapports où $k = 6$. Cette discordance reflète sans doute le degré de covalence notable de la liaison dans l'oxyde : la liaison néodyme-oxygène n'affecte pas seulement la distribution radiale de la densité électronique dans les coordinats oxygène, mais également la distribution angulaire.

IV.6 - L'oxyde et l'oxysulfure de néodyme

a - Comparaison dans l'échelle néphélauxétique

Les composés du Tableau 4 ont été rangés suivant la classification de Caro et Derouet / 5 / où l'oxyde $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$ doit être placé entre l'oxysulfure $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ et l'oxyde d'yttrium dopé $\text{Nd}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$.

Contrairement à ce que Caro et Derouet avaient conclu (cf. leur Tableau IV), la constante de couplage spin-orbite ζ paraît assez bien corrélée avec la différence d'énergie $E(^2P_{1/2}) - E(^4I_{9/2}, \text{fondamental})$, et les trois valeurs de

pour $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ du Tableau 6 (colonnes a, b, c) sont intermédiaires entre celles de $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ et de $\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$.

Mais pour \sum comme pour E^1 , les chiffres sont sensiblement différents suivant que l'on prend ou non en compte les termes de l'hamiltonien représentant l'interaction de configuration (voir $\text{Nd}^{3+} : \text{LaCl}_3$).

La comparaison des paramètres n'est donc significative que lorsque ceux-ci ont été obtenus avec le même hamiltonien d'ion libre.

La valeur élevée de E^1 pour $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, ajustée sans prise en compte d'aucun opérateur effectif représentant l'interaction de configuration, apparaît comme une anomalie par comparaison avec la suite des valeurs obtenues dans les mêmes conditions (Tableau 4), de même que la valeur de E^2 . Aussi nous paraît-il que les paramètres de l'oxysulfure devraient être redéterminés en tenant compte des termes correctifs de l'hamiltonien d'ion libre.

Bien que le champ cristallin soit dans l'ensemble plus intense dans les composés les plus covalents, la décomposition du multiplet $^4I_{9/2}$ est nettement plus grande dans l'oxyde $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ que dans l'oxysulfure, à cause de la distance néodyme-oxygène bien plus courte que la distance néodyme-soufre. Il n'est donc pas étonnant que dans le Tableau 6, les paramètres B_6^6 et B_0^2 soient nettement plus grands (en valeur absolue) dans l'oxyde que dans l'oxysulfure.

Les paramètres de l'hamiltonien total (sans interaction de configuration) donnés par Souillat pour l'oxysulfure nous permettent de prédire la variation thermique de la susceptibilité magnétique parallèle (figure 6). Il faudra attendre de disposer de monocristal pour mesurer la susceptibilité parallèle de $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$.

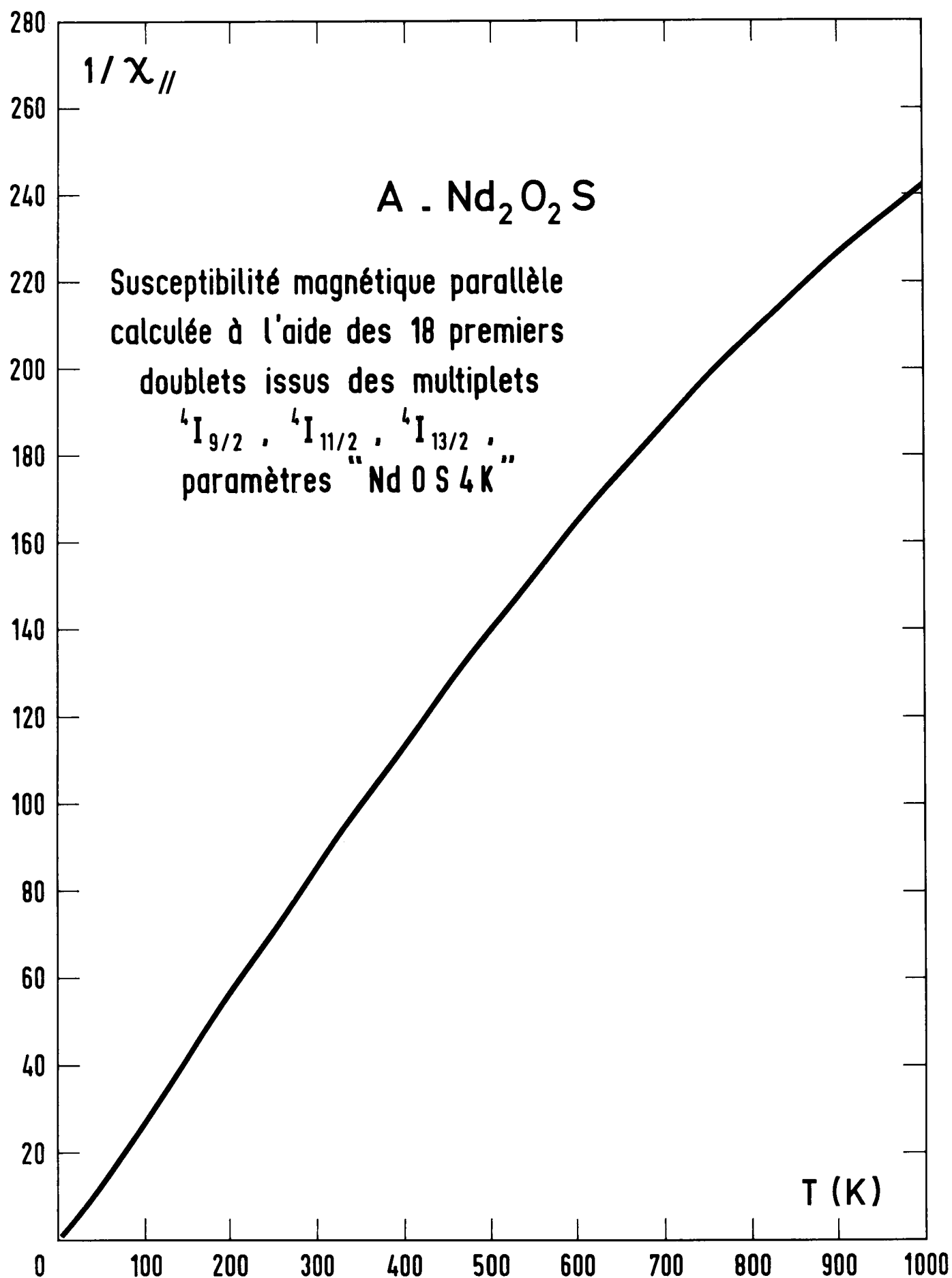


FIG. 6

TABLEAU 7

Calcul des paramètres de champ cristallin en fonction des paramètres intrinsèques de Newman

Les paramètres de champ cristallin dans la notation de Stevens $A_n^{m,\sigma} \langle r^n \rangle$ s'expriment en fonction des paramètres intrinsèques de Newman (définis dans *Advances in Physics*, 20, 197-256 (1971)) à l'aide de la relation :

$$A_n^{m,\sigma} \langle r^n \rangle = \sum_{\substack{\text{coordonats} \\ i}} K_n^{m,\sigma} (i) \bar{A}_n (R_i) \quad (+)$$

(cf. formule 4.1 ; 1, page 209 de Newman).

Le facteur de coordination $K_n^{m,\sigma}$ s'exprime sous la forme :

$$K_n^{m,\sigma} = \Lambda_n^{m,\sigma} \cdot \mathcal{F}_n^{m,\sigma} (\theta, \varphi)$$

où $\Lambda_n^{m,\sigma}$ est une constante numérique et $\mathcal{F}_n^{m,\sigma} (\theta, \varphi)$ une fonction harmonique réelle à coefficients entiers premiers entre eux.

La table ci-après permet le calcul de $K_n^{m,\sigma}$ pour chaque coordonat en fonction de ses coordonnées sphériques (θ, φ) .

(+) D.J. Newman définit implicitement des facteurs S_m^n en disant qu'ils "doivent être choisis de façon à donner la définition usuelle des paramètres de champ cristallin". Avec les fonctions du Tableau 14 du Chapitre I, nous retrouvons les rapports donnés par Newman dans son Tableau 4, sauf pour $(S_2^2 / S_0^2)^2$ qui vaut 3 et non 3/2, et pour $(S_1^6 / S_0^6)^2$ qui vaut 84 et non 336.

TABLEAU 7 (suite)

n	m, σ	$\Lambda_n^{m, \sigma}$	$F_n^{m, \sigma}$
2	0	$1/2$	$3 \cos^2 \theta - 1$
	1, S	6	$\cos \theta \sin \theta \cdot \cos \varphi$
	1, A	6	$\cos \theta \sin \theta \cdot \sin \varphi$
	2, S	$\frac{3}{2}$	$\sin^2 \theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)$
	2, A	6	$\sin^2 \theta \cdot \cos \varphi \sin \varphi$
4	0	$\frac{1}{8}$	$35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3$
	1, S	5	$\sin \theta \cos \theta (7 \cos^2 \theta - 3) \cdot \cos \varphi$
	1, A	5	$\sin \theta \cos \theta (7 \cos^2 \theta - 3) \cdot \sin \varphi$
	2, S	$\frac{5}{2}$	$\sin^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1) (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)$
	2, A	10	$\sin^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1) \cos \varphi \sin \varphi$
	3, S	35	$\sin^3 \theta \cos \theta (\cos^2 \varphi - 3 \sin^2 \varphi) \cos \varphi$
	3, A	35	$\sin^3 \theta \cos \theta (3 \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) \sin \varphi$
	4, S	$\frac{35}{8}$	$\sin^4 \theta (\cos^4 \varphi - 6 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi + \sin^4 \varphi)$
	4, A	70	$\sin^4 \theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) \cos \varphi \sin \varphi$
6	0	$\frac{1}{16}$	$231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5$
	1, S	$\frac{21}{4}$	$\cos \theta \sin \theta (33 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 5) \cos \varphi$
	1, A	$\frac{21}{4}$	$\cos \theta \sin \theta (33 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 5) \sin \varphi$
	2, S	$\frac{105}{32}$	$\sin^2 \theta (33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 1) (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)$
	2, A	$\frac{105}{8}$	$\sin^2 \theta (33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 1) \cos \varphi \sin \varphi$
	3, S	$\frac{105}{8}$	$\cos \theta (11 \cos^2 \theta - 3) \sin^3 \theta \cos \varphi (\cos^2 \varphi - 3 \sin^2 \varphi)$
	3, A	$\frac{105}{8}$	$\cos \theta (11 \cos^2 \theta - 3) \sin^3 \theta \cdot \sin \varphi (3 \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)$
	4, S	$\frac{63}{16}$	$(11 \cos^2 \theta - 1) \sin^4 \theta (\cos^4 \varphi - 6 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi + \sin^4 \varphi)$
	4, A	63	$(11 \cos^2 \theta - 1) \sin^4 \theta \cos \varphi \sin \varphi (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)$
	5, S	$\frac{693}{8}$	$\cos \theta \sin^5 \theta \cos \varphi (\cos^4 \varphi - 10 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi + 5 \sin^4 \varphi)$
	5, A	$\frac{693}{8}$	$\cos \theta \sin^5 \theta \sin \varphi (\sin^4 \varphi - 10 \cos \varphi \sin^2 \varphi + 5 \cos^4 \varphi)$
	6, S	$\frac{231}{32}$	$\sin^6 \theta (\cos^6 \varphi - 15 \cos^4 \varphi \sin^2 \varphi + 15 \cos^2 \varphi \sin^4 \varphi - \sin^6 \varphi)$
	6, A	$\frac{231}{8}$	$\sin^6 \theta \cos \varphi \sin \varphi (3 \cos^4 \varphi - 10 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi + 3 \sin^4 \varphi)$

b - Tentative d'évaluation des paramètres intrinsèques

A partir des paramètres de champ cristallin, Souillat avait évalué les paramètres intrinsèques de Newman. Ses estimations reposent sur l'hypothèse selon laquelle les paramètres intrinsèques varient avec la distance comme l'inverse de la cinquième puissance de la distance. Une hypothèse de ce genre est inévitable puisqu'il y a trois types d'atomes, et donc neuf paramètres intrinsèques, alors qu'il n'y a que six paramètres de champ cristallin.

Mais si l'on ne considère que les paramètres de degré 6, aucune hypothèse n'est nécessaire : on peut déterminer les trois paramètres intrinsèques (pour les trois types d'atomes) à partir des trois paramètres B_o^6 , B_3^6 et B_6^6 . C'est ce que nous faisons ci-dessous pour Nd_2O_2S et $A-Nd_2O_3$.

Comme pour l'uranium (V), nous exprimons les paramètres du champ cristallin total en fonction des paramètres intrinsèques dans la notation de Stevens. Le Tableau 7 permet de déterminer les relations ci-dessous :

$$A_2^o = \frac{3}{2} (3 \cos^2 \theta_1 - 1) A_2^{int} (1) + \frac{3}{2} (3 \cos^2 \theta_2 - 1) A_2^{int} (2) + A_2^{int} (3)$$

$$A_4^o = \frac{3}{8} (35 \cos^4 \theta_1 - 30 \cos^2 \theta_1 + 3) A_4^{int} (1) + \frac{3}{8} (35 \cos^4 \theta_2 - 30 \cos^2 \theta_2 + 3) A_4^{int} (2) + A_4^{int} (3)$$

$$A_4^{3,S} = 105 \left\{ \sin^3 \theta_1 \cos \theta_1 A_4^{int} (1) - \sin^3 \theta_2 \cos \theta_2 A_4^{int} (2) \right\}$$

$$A_6^o = \frac{3}{16} (231 \cos^6 \theta_1 - 315 \cos^4 \theta_1 + 105 \cos^2 \theta_1 - 5) A_6^{\text{int}} (1) \\ + \frac{3}{16} (231 \cos^6 \theta_2 - 315 \cos^4 \theta_2 + 105 \cos^2 \theta_2 - 5) A_6^{\text{int}} (2) + A_6^{\text{int}} (3)$$

$$A_6^{3,S} = \frac{315}{8} \sin^3 \theta_1 \cos \theta_1 (11 \cos^2 \theta_1 - 3) A_6^{\text{int}} (1) \\ - \frac{315}{8} \sin^3 \theta_2 \cos \theta_2 (11 \cos^2 \theta_2 - 3) A_6^{\text{int}} (2)$$

$$A_6^{6,S} = \frac{693}{32} \left\{ \sin^6 \theta_1 A_6^{\text{int}} (1) + \sin^6 \theta_2 A_6^{\text{int}} (2) \right\}$$

On calcule à partir des données structurales de $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ rappelées dans le Tableau 1 les angles θ_1 et θ_2 :

$$\theta_1 = 123,45 \text{ degrés} \quad \theta_2 = 73,48 \text{ degrés}$$

d'où l'on déduit les coefficients K_n^m des paramètres intrinsèques.

L'incertitude sur les coefficients $K_{6(i)}^m$ qui dépendent de puissances élevées de $\cos \theta$ et $\sin \theta$ est fort élevée, au point que les signes de certains de ces coefficients pourraient être faux. Il n'est donc pas étonnant que l'un des paramètres intrinsèques que l'on détermine soit négatif (Tableau 8), comme cela s'est produit avec $\text{UF}_8(\text{NH}_4)_3$ (Chapitre I).

Nous avons, par comparaison, fait le même calcul pour $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ en prenant $a = 3,942 \text{ \AA}$, $c = 6,780 \text{ \AA}$, $u = 0,29 \text{ \AA}$, $v = 0,64 \text{ \AA}$, valeurs que Souillat avait adoptées pour représenter l'oxysulfure / 38 / et trouvé là encore un paramètre négatif.

TABLEAU 8

Paramètres intrinsèques de Newman de degré 6

	A-Nd ₂ O ₃		Nd ₂ O ₂ S
	a	b	
$\bar{A}_6 (3O_{1a})$ ou $\bar{A}_6 (3S_{1a})$	98	60	- 5,4
$\bar{A}_6 (3O_{2d})$	5,2	7,4	14
$\bar{A}_6 (1O_{2d})$	- 46	- 4,4	35

Par conséquent, les chiffres du Tableau 8 donnent au mieux une indication sur l'ordre de grandeur des paramètres intrinsèques.

Mais les paramètres de champ cristallin pourraient servir à ajuster les paramètres structuraux u et v au voisinage des valeurs déjà connues approximativement grâce à des expériences de diffraction des rayons X ou des neutrons, de telle façon que $\bar{A}_6(O, R)$ soit une fonction positive monotone de la distance néodyme-oxygène.

Un tel procédé pourrait peut-être permettre de déterminer pour quel exposant α_n la loi de variation $\bar{A}_n(R) \sim \frac{1}{(R)^{\alpha_n}}$ est acceptable.

IV.7 - Conclusion

Deux jeux de paramètres de champ cristallin ont été déterminés (Tableau 6, colonnes a et b) qui rendent bien compte du spectre d'absorption enregistré à 4,2 K (colonne b), de la décomposition du multiplet fondamental $^4I_{9/2}$ et de la variation thermique des susceptibilités magnétiques parallèle et perpendiculaire (colonne a) respectivement.

La différence entre les deux jeux de paramètres est attribuée à la variation thermique de ces paramètres. On obtient un ordre de grandeur des paramètres intrinsèques de degré 6, et une méthode est proposée pour raffiner les paramètres u et v de la maille cristalline qui s'appuie sur le calcul des paramètres intrinsèques.

Enfin, la variation thermique de la susceptibilité magnétique parallèle de l'oxysulfure de néodyme Nd_2O_2S est prédite à partir du champ cristallin déterminé par Souillat.

ANNEXE I

La formule de Van Vleck pour des ions de Kramers

Pour un ion paramagnétique, la susceptibilité magnétique suivant un axe \vec{u} s'exprime à l'aide de la formule :

$$\chi(T) = \sum_{\text{états } i} \left\{ \frac{(E_i^{(1)})^2}{kT} - 2 E_i^{(2)} \right\} \exp \left(- \frac{E_i^{(0)}}{kT} \right) / \sum_{\text{états}} \exp \left(- \frac{E_i^{(0)}}{kT} \right) \quad (1)$$

où

$$E_i^{(1)} = \langle \psi_i | \beta (\vec{L} + 2 \vec{S}) \cdot \vec{u} | \psi_i \rangle \quad (2)$$

et

$$E_i^{(2)} = \sum_{\substack{j \\ E_i^{(0)} \neq E_j^{(0)}}} \frac{|\langle \psi_i | \beta (\vec{L} + 2 \vec{S}) \cdot \vec{u} | \psi_j \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

les fonctions d'onde ψ_i, ψ_j , étant les fonctions propres de l'hamiltonien non perturbé par le champ magnétique correspondant aux valeurs propres $E_i^{(0)}, E_j^{(0)}, \dots$

Dans le cas d'un ion de Kramers, chaque niveau étant dégénéré d'ordre 2 (ou parfois 4, en champ cubique), le calcul de perturbation conduisant au calcul de la susceptibilité magnétique commence par une diagonalisation de l'hamiltonien Zeeman dans chacun des sous-espaces engendrés par une paire d'états ψ_{i+} et ψ_{i-} de même énergie. Soient $\psi_{i+}^{(1)}$ et $\psi_{i-}^{(1)}$ les états propres de l'hamiltonien non perturbé qui sont en même temps états propres de l'hamiltonien Zeeman.

La formule de Van Vleck, où la sommation se fait sur des états $k = (i, \sigma)$ avec $\sigma = +$ ou $-$ à condition de poser cette fois :

$$E_{i,\sigma}^{(1)} = \langle \psi_{i,\sigma}^{(1)} | \beta (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{u} | \psi_{i,\sigma}^{(1)} \rangle \quad (4)$$

$$E_{i,\sigma}^{(2)} = \sum_{\substack{j, \tau \\ E_j^{(0)} \neq E_i^{(0)}}} \frac{|\langle \psi_{i,\sigma}^{(1)} | \beta (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{u} | \psi_{j,\tau}^{(1)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (5)$$

Dans le cas du néodyme trivalent dans un champ cristallin de symétrie C_{3v} , les états propres de l'hamiltonien non perturbé sous-tendant la représentation irréductible Γ_4 du double groupe C'_{3v} sont a priori des états propres de l'hamiltonien Zeeman, ne nécessitant aucune diagonalisation. Ce n'est, par contre, pas le cas pour les états sous-tendant les représentations irréductibles conjuguées Γ_5 et Γ_6 .

La propriété démontrée ci-dessous évite d'avoir à diagonaliser l'hamiltonien Zeeman dans chaque doublet de Kramers. Nous abordons successivement les termes $E^{(1)}$ et $E^{(2)}$:

1 - Termes $E^{(1)}$

Posons : $Z = \beta (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{u}$ puis :

$$\begin{aligned}\alpha &= \langle \psi_{i+}^{(0)} | z | \psi_{i+}^{(0)} \rangle \\ \beta &= \langle \psi_{i+}^{(0)} | z | \psi_{i-}^{(0)} \rangle \\ \gamma &= \langle \psi_{i-}^{(0)} | z | \psi_{i-}^{(0)} \rangle\end{aligned}\tag{6}$$

Les valeurs propres de l'équation séculaire sont :

$$E_i^{(1)} = \frac{\alpha_i + \gamma_i}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha_i - \gamma_i}{2}\right)^2 + |\beta_i|^2}\tag{7}$$

Comme la perturbation Zeeman ne change pas le barycentre du doublet au premier ordre, il faut que

$$E_{i+}^{(1)} = E_{i-}^{(1)} \quad \text{donc que} \quad \alpha_i + \gamma_i = 0$$

Par conséquent :

$$E_i^{(1)} = \pm \sqrt{\alpha_i^2 + |\beta_i|^2}$$

c'est-à-dire :

$$(E_{i+}^{(1)})^2 = (E_{i-}^{(1)})^2 = \left| \langle \psi_{i+}^{(0)} | z | \psi_{i+}^{(0)} \rangle \right|^2 + \left| \langle \psi_{i+}^{(0)} | z | \psi_{i-}^{(0)} \rangle \right|^2\tag{8}$$

2 - Termes $E^{(2)}$

Dans la sommation sur les niveaux, les termes $E_{i+}^{(2)}$ et $E_{i-}^{(2)}$ sont multipliés par le même facteur. Il n'est pas nécessaire de les calculer séparément.

Nous posons donc :

$$E_{i+}^{(2)} + E_{i-}^{(2)} = \sum_{\substack{j \\ E_j^{(0)} \neq E_i^{(0)}}} \frac{K_{ij}}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (9)$$

où

$$K_{ii} = \left| \langle \psi_{i+}^{(1)} | z | \psi_{i+}^{(1)} \rangle \right|^2 + \left| \langle \psi_{i+}^{(1)} | z | \psi_{i-}^{(1)} \rangle \right|^2 + \left| \langle \psi_{i-}^{(1)} | z | \psi_{i+}^{(1)} \rangle \right|^2 + \left| \langle \psi_{i-}^{(1)} | z | \psi_{i-}^{(1)} \rangle \right|^2 \quad (10)$$

Les fonctions propres $\psi_{i+}^{(1)}$, $\psi_{i-}^{(1)}$ obtenues par résolution des équations séculaires pour le niveau i s'expriment à l'aide des fonctions propres de l'hamiltonien non perturbé sous la forme :

$$\psi_{i+}^{(1)} = \cos \theta_i \cdot \psi_{i+}^{(0)} + \sin \theta_i \cdot \psi_{i-}^{(0)} \quad (11)$$

$$\psi_{i-}^{(1)} = -\sin \theta_i \cdot \psi_{i+}^{(0)} + \cos \theta_i \cdot \psi_{i-}^{(0)}$$

Il en est de même pour les fonctions d'onde $\psi_{j+}^{(1)}$ et $\psi_{j-}^{(1)}$, à l'aide des fonctions $\psi_{j+}^{(0)}$ et $\psi_{j-}^{(0)}$ et d'un angle θ_j .

En substituant les seconds membres aux fonctions $\psi_i^{(1)}$ et $\psi_j^{(1)}$ dans l'expression de K_{ij} on trouve :

$$K_{ij} = \left| \langle \psi_{i+}^{(0)} | z | \psi_{i+}^{(0)} \rangle \right|^2 + \left| \langle \psi_{i+}^{(0)} | z | \psi_{i-}^{(0)} \rangle \right|^2 + \left| \langle \psi_{i-}^{(0)} | z | \psi_{i+}^{(0)} \rangle \right|^2 + \left| \langle \psi_{i-}^{(0)} | z | \psi_{i-}^{(0)} \rangle \right|^2 \quad (12)$$

K_{ij} s'exprime donc simplement à l'aide des éléments de matrice des états non perturbés, qui suffisent ainsi au calcul de la susceptibilité magnétique.

Finalement, la susceptibilité se calcule comme une somme sur les niveaux d'énergie :

$$\chi(\tau) = \sum_{\text{niveaux } i} \left\{ \frac{\mathcal{E}_i^{(1)}}{kT} - \mathcal{E}_i^{(2)} \right\} \exp \left(- \frac{E_i^{(0)}}{kT} \right) / \sum_{\text{niveaux } i} \exp \left(- \frac{E_i^{(0)}}{kT} \right) \quad (13)$$

en posant :

$$\mathcal{E}_i^{(1)} = \left| \langle \psi_{i+}^{(0)} | z | \psi_{i+}^{(0)} \rangle \right|^2 + \left| \langle \psi_{i+}^{(0)} | z | \psi_{i-}^{(0)} \rangle \right|^2 \quad (14)$$

$$\mathcal{E}_i^{(2)} = \sum_{\substack{j \\ E_j^{(0)} \neq E_i^{(0)}}} \frac{K_{ij}}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (15)$$

où K_{ij} est donné par la formule (12).

ANNEXE II

Variation de la susceptibilité magnétique d'un monocristal uniaxe avec l'orientation

R. Tueta et al. / 41 / avaient observé qu'on peut représenter la variation expérimentale de la susceptibilité magnétique de $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ en fonction de l'angle θ entre le champ H et le plan des feuillets du cristal par une ovale de Cassini d'équation :

$$\rho = \sqrt{A^2 \cos 2\theta + \sqrt{A^4 (\cos 2\theta)^2 - (A^4 - B^4)}} \quad \text{avec } B > A$$

Cependant, il ne s'agit là que d'une représentation empirique.

En effet, projetons le champ magnétique sur l'axe de symétrie C et sur le plan des feuillets. Ce champ a pour composantes $(H \sin \theta, H \cos \theta, 0)$ et l'énergie magnétique est donc :

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{H} = - (H \sin \theta \ H \cos \theta \ 0) \begin{pmatrix} \chi_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\perp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \sin \theta \\ H \cos \theta \\ 0 \end{pmatrix}$$

soit

$$E = - H^2 (\chi_{\parallel} \sin^2 \theta + \chi_{\perp} \cos^2 \theta)$$

La susceptibilité $\chi(\theta)$ définie par $E = -\chi(\theta) H^2$ vaut donc

$$\chi(\theta) = \chi_{//} \sin^2 \theta + \chi_{\perp} \cos^2 \theta$$

soit :

$$\chi(\theta) = \frac{\chi_{//} + \chi_{\perp}}{2} + \left(\frac{\chi_{\perp} - \chi_{//}}{2} \right) \cos^2 \theta$$

La courbe théorique représentant les variations de χ avec θ n'est donc pas une ovale de Cassini, et a une équation de la forme :

$$\rho = A + B \cos 2\theta$$

Il est remarquable qu'avec un choix approprié des paramètres, les deux courbes sont extrêmement voisines l'une de l'autre.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R. BARNARD, J.I. BULLOCK, et L.F. LARKWORTHY
J. Chem. Soc., Dalton, 964 (1972).
- 2 - R. BARNARD, J.I. BULLOCK, B.J. GELLATLY et L.F. LARKWORTHY
J. Chem. Soc., Dalton, 1932 (1972).
- 3 - B. KANELAKOPULOS et K.W. BAGNALL
in "MTP International Review of Science - Lanthanides and Actinides".
Inorganic Chemistry, series 1, Vol. 7, Butterworths, Londres, 1972.
- 4 - J. DROZDZYNSKI et J.G. CONWAY
J. Chem. Phys., 56, 883 (1972).
- 5 - P. CARO et J. DEROUET
Bull. Soc. Chim. France, 46 (1972).
- 6 - J.R. HENDERSON, M. MURAMOTO et J.B. GRUBER
J. Chem. Phys., 46, 2515 (1967).
- 7 - P. CARO
Communication privée.
- 8 - J.C. BERNIER
Communication privée (1972).

- 9 - V.M. GOLDSCHMIDT, F. ULRICH, T. BARTH
Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat. Naturv. Kl. n° 5 (1925).
- 10 - ROTH et SCHNEIDER
J. Res. Nat. Bur. St. A. Phys. Chem., 64 A, 309 (1960).
- 11 - W.H. ZACHARIASEN
Z. Phys. Chem., 123, 134 (1926).
- 12 - L. PAULING
Z. Krystallogr., 69, 415 (1928).
- 13 - W.C. KOEHLER et E.O. WOLLAN
Acta Cryst., 6, 741 (1953).
- 14 - H. MÜLLER-BUSCHBAUM et H.G. SCHNERING
Z. Anorg. Allgem. Chem., 340, 232 (1965).
- 15 - P. CARO
J. Less. Common Metals, 16, 367 (1968).
- 16 - J.X. BOUCHERLE et J. SCHWEIZER
Acta Cryst., B 31, 2745 (1975).
- 17 - B.G. WYBOURNE
Spectroscopic Properties of Rare Earths, Wiley-Interscience, New York, 1965.
- 18 - C.W. NIELSON et G.F. KOSTER
Spectroscopic Coefficients for p^N , d^N and f^N Configurations.
M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1964.
- 19 - B.R. JUDD et R. LOUDON
Proc. Roy. Soc. (London), A 251, 127 (1959).

- 20 - G.H. DIEKE
Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals.
Wiley-Interscience, New York, 1968.
- 21 - P. CARO, O. BEAURY et E. ANTIC
J. Physique, 37, 671 (1976).
- 22 - A. ABRAGAM et B. BLEANEY
Résonance Paramagnétique Electronique des Ions de Transition .
P.U.F., Paris, 1972.
- 23 - B.G. WYBOURNE
Correction à formule (6-5), page 165 de la réf . 17 :
Phys. Rev., 148, 317 (1966), n° de renvoi 68.
- 24 - J.C. EISENSTEIN
J. Chem. Phys., 39, 2134 (1963) ;
Erratum : J. Chem. Phys., 40, 2044 (1964) ;
Commentaire : E.H. CARLSON, J. Chem. Phys., 40, 3444 (1964).
- 25 - H.M. CROSSWHITE, Hannah CROSSWHITE, F.W. KASETA et R. SARUP
J. Chem. Phys., 64, 1981 (1976).
- 26 - H.H. CASPERS, H.E. RAST, R.A. BUCHANAN
J. Chem. Phys., 42, 3214 (1965).
- 27 - J.B. GRUBER et R.A. SATTEN
J. Chem. Phys., 39, 1455 (1963).
- 28 - J.A. KONINGSTEIN
J. Chem. Phys., 44, 3957 (1966).
- 29 - N.C. CHANG
J. Chem. Phys., 44, 4044 (1966).

- 30 - D.R. SVORONOS, M. QUARTERON, E. ANTIC, P. CARO
J. Chem. Phys. (à paraître).
- 31 - R.E. TREES
Phys. Rev., 83, 756 (1951) ;
J. Opt. Soc. Amer., 54, 651 (1964).
- 32 - K. RAJNAK et B.G. WYBOURNE
Phys. Rev., 132, 280 (1963).
- 33 - K. RAJNAK
J. Opt. Soc. Amer., 55, 126 (1965).
- 34 - B.R. JUDD
Phys. Rev., 141, 4 (1966).
- 35 - S. FRAGA, J. KARWOWSKI, K.M.S. SAXENA
Handbook of Atomic Data, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- 36 - M. FAUCHER, P. CARO
J. Chem. Phys., 63, 446 (1975).
- 37 - C. LINARES et A. LOUAT
J. Physique, 36, 717 (1975).
- 38 - J.C. SOUILLAT
Thèse de Doctorat ès-sciences, n° 107, Lyon, 1972.
- 39 - R.H. CLARKE et C.A. HUTCHISON Jr.
Phys. Rev. Letters, 27, 638 (1971).
- 40 - L. BEAURY, P. CARO, J. DEROUET, E. SOULIE
(à publier).

- 41 - R. TUETA, A.M. LEJUS, J.C. BERNIER, R. COLLONGUES
C.R. Acad. Sc. Paris, série C, 274, 1925 (1972).
- 42 - J.C. BERNIER, A.M. LEJUS, R. TUETA, R. COLLONGUES
Mat. Res. Bull., 8, 261 (1973).
- 43 - K.N.R. TAYLOR et M.I. DARBY
"Physics of Rare Earth Solids".
Chapman and Hall, Londres, 1972.

CHAPITRE V

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le travail que nous avons présenté ci-dessus a permis de décrire la structure électronique des trois premières configurations à électrons f non appariés. La même démarche a été suivie dans chaque cas : les propriétés qui dépendent directement et essentiellement de cette structure électronique ont été calculées et comparées aux propriétés expérimentales. Cette comparaison conduit à un ajustement des paramètres de l'hamiltonien que nous avons systématiquement entrepris.

Selon les cas, nous nous sommes servis des transitions électronique $f - f$ dont l'indexation est possible, de la décomposition des doublets de Kramers observée en résonance paramagnétique électronique, de la variation thermique de la susceptibilité magnétique sur poudre (U (V) , U (IV)) ou sur monocristal (Nd (III)).

L'hamiltonien du problème :

$$\mathcal{H} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i + \sum_i V(r_i)$$

est l'hamiltonien classique, auquel on ajoute des termes correctifs représentant l'interaction de configuration dans le cas du néodyme (III). C'est parce que les spectres optique de l'uranium (IV) restent fort malaisés à interpréter de façon quantitative précise que nous n'avons pas introduit dans ce cas une correction d'interaction de configuration qui serait illusoire.

C'est avec le néodyme que la vérification du modèle de structure électronique commun aux trois configurations étudiées est la plus précise. Les neuf termes d'interaction de configuration sont assez bien connus, et constituent un point de départ pour les études futures des spectres des ions à configuration f^4 et au-delà.

La forme du potentiel $V(r)$ dépend de façon essentielle de la symétrie ponctuelle du site occupé par l'ion à électrons non appariés. Cette considération a guidé notre choix vers des composés dont la symétrie ponctuelle est connue et, en outre, n'est pas trop basse. Aussi nous sommes-nous constamment appuyé sur les structures cristallines.

L'une de ces structures, celle de $U(NCS)_8 [N(C_2H_5)_4]_4$ a constitué le point de départ d'une étude spectroscopique détaillée. Mais un doute est apparu sur la structure publiée pour ce complexe, doute qui devra être levé par une nouvelle détermination radiocristallographique.

Si le groupe spatial D_{4h}^{17} s'avérait incorrect, les résultats expérimentaux relatifs à ce complexe devraient être réinterprétés. Soulignons cependant que la méthode suivie dans ce travail sera transposable aux autres groupes, même si l'on perd l'avantage que constitue une symétrie élevée.

Parallèlement à la structure électronique, nous avons étudié dans le cas de plusieurs complexes de l'uranium (V) et de l'uranium (IV) les spectres vibrationnels en phase solide et en phase dissoute. Ces spectres nous ont permis de faire ressortir des abaissements de symétrie des ions complexes comme UF_6^- ou $U(NCS)_8^{4-}$ lorsqu'on passe d'une phase dissoute à une phase solide. Dans le cas de UF_6^- ils nous ont, en outre, permis de proposer des constantes de force qui sont une indication sur la liaison chimique uranium-fluor. Cependant, la description de la liaison U-F proprement dite n'a pas été entreprise. Les récents calculs sur UF_6^- par la méthode MO-SCF- $X\alpha$ devraient, à notre avis, être repris. Par cette méthode, on devrait atteindre la forme des puits de potentiel correspondant à chacune des coordonnées internes de symétrie, et finalement les constantes de force.

Les rayons ioniques importants des terres rares et des actinides expliquent que la coordinence de ces ions soit plus élevée en général que celle des ions de transition.

La coordinence 8 rencontrée avec UF_8^{---} ainsi qu'avec les divers complexes de l'uranium (IV) que nous avons étudié, offre une grande richesse d'arrangements des coordinats. Certaines prédictions du modèle théorique de Hoard et Silverton relatives aux arrangements antiprismatique et dodécaédrique sont assez bien vérifiées par les structures de deux β -dicétonates d'uranium (IV) voisins, $\text{U}(\text{acac})_4$ et $\text{U}(\text{tfba})_4$ mais l'arrangement cubique, légèrement déformé, existe aussi, au moins pour UF_8Na_3 , malgré l'énergie plus élevée, dans le modèle de Hoard et Silverton, que pour les arrangements antiprismatique et dodécaédrique, d'énergies très voisines.

On ne sait pas prédire le type de stéréoisomère à coordinence 8 existant en phase solide pour tel ou tel complexe, et la transposition aux phases dissoutes des polyèdres de coordination établis par cristallographie doit être considérée au mieux comme une hypothèse de travail. Les réarrangements intramoléculaires des complexes en phase dissoute apparaissent très probables compte tenu de l'énergie tout à fait minime de ces réarrangements. La résonance magnétique nucléaire de l'aduit entre $\text{U}(\text{tfba})_4$ et la pyridine montre qu'il y a un mouvement moléculaire rapide dans cet aduit. La liaison entre un complexe d'uranium (IV) et des bases de Lewis, mise en évidence avec cet aduit, reste à décrire : on ne sait pas en particulier à quelle distance de l'uranium se trouve l'azote de la pyridine.

Nous obtenons, par contre, une indication sur la covalence de la liaison uranium-coordinat pour $\text{U}(\text{NCS})_8[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4$ et $\text{U}(\text{acac})_4$ en calculant une densité de spin non apparié sur le carbone et le proton respectivement. Mais comme dans le cas de l'uranium (V) où l'on évalue la réduction du moment angulaire orbital de l'électron f , il ne s'agit que d'une indication assez indirecte. Il en est encore de même dans le cas de Nd_2O_3 dont les paramètres de champ cristallin sont nettement plus élevés que ceux des composés les plus ioniques du néodyme.

La liaison chimique uranium-coordinat ou néodyme-coordinat qui se trouve précisée par les paramètres de l'hamiltonien électronique et pour UF_6^- , par les constantes de force, reste imparfaitement connue. Dans un schéma de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, par exemple, on ne sait pas si l'hybridation est du type $sp^3 d^3 f$ ou $sd^3 f^4$ en coordinence cubique. Mais un tel schéma n'est qu'une approximation ; la carte de densité électronique que l'on connaît pour de nombreuses molécules légères de la chimie organique ne pourra être obtenue qu'avec une bonne part d'arbitraire (les rayons des sphères atomiques) par la méthode MO-SCF-X α de Slater, Connolly et Johnson.

Connaissant la densité de probabilité des électrons, il serait alors possible de calculer les moments successifs de la distribution de charges électriques.

Alors qu'on définit l'ionicité de la liaison dans une molécule diatomique AB comme le rapport du moment dipolaire réel à celui de l'espèce ionique idéale $A^+ B^-$ correspondant, on pourrait ainsi définir, par exemple, l'ionicité de la liaison U-F dans UF_6^- par le rapport du moment hexadécapolaire calculé pour la distribution électronique réelle (calcul quantique) au moment hexadécapolaire calculé pour l'espèce $(\text{U}^{5+})(\text{F}^-)_6$.

Manuscrit reçu le 21 avril 1977

LISTE DES TABLEAUX

N° du Tableau	<u>CHAPITRE II</u>	Page
1	Position des atomes dans la maille primitive rhomboédrique de UF_6Cs	18
2	Position des atomes dans la maille de UF_6NO	18
3	Recouvrements calculés pour les espèces UX_6^- et UX_8^{---}	26
4	Fréquences des modes normaux de vibration de UF_6^- dans quelques composés	29
5	Corrélation des Modes Normaux de Vibration d'une espèce XY_6 pour différentes symétries ponctuelles	30
5 bis	Correspondance entre les notations de Bethe et de Mulliken pour les représentations irréductibles des groupes O_h , D_{4h} et D_{3d}	31
6	Corrélation des représentations irréductibles du groupe D_{3d} et de ses sous-groupes	35
7	Constantes de force du champ de valence généralisé	41
8	Fréquences des modes normaux de vibration des espèces UF_6 , UF_6^- , UF_6^{--} , NpF_6 , PuF_6	41
9	Nombres d'ondes des bandes de diffusion Raman de UCl_6Cs	44
10	Classes de Runciman et décomposition des multiplets	47

11	Attributions des transitions électroniques pour UF_6Cs , UF_6NO , UF_6NO_2 , UCl_2Cs et $\text{UBr}_6\text{N}(\text{CH}_3)_4$	53
12	Matrices de l'Hamiltonien électronique pour un champ cristallin de symétrie O ou O_h	55
13	Fonctions d'onde orbitales et spin-orbitales d'un électron 5f en site cubique ou trigonal	57
14	Fonctions harmoniques réelles	62-65
15	Matrices des opérateurs de champ cristallin dans la base des spin-orbitales	70-71
16	Matrices de l'opérateur de couplage spin-orbite $l \cdot s$	72
17	Matrices de l'opérateur $L_x + 2 S_x$	73
18	Matrice de l'opérateur $L_z + 2 S_z$	74
19	Paramètres de l'Hamiltonien avec champ cristallin de symétrie D_{3d} et valeurs calculées des énergies et des facteurs g	83
20	Valeurs observées et calculées de la susceptibilité paramagné- tique molaire de UF_6Cs	88
21	Valeurs observées et calculées de la susceptibilité paramagnétique molaire de UF_8Cs_3	100
22	Valeurs observées et calculées de la susceptibilité paramagnétique molaire de $\text{UF}_8(\text{NH}_4)_3$	100
23	Positions des maxima des bandes d'absorption de UCl_6^- dans différents solvants	108
24	Comparaison de rapports de paramètres relatifs au champ cristallin pour l'uranium (V) et l'uranium (IV)	115
25	Paramètres de l'hamiltonien électronique pour NpF_6	119

CHAPITRE III

1	Les -dicétonates d'uranium (IV)	143
2	Tables de réduction pour la coordinence 8 d'après J.C. Einstein	147
3	Stéréoisomères de la classe $M(X_2)_4$ d'après Hoard et Silverton	150
4	Comparaison des paramètres prévus et observés dans $U(tfba)_4$	152
	Déplacements chimiques des protons de la pyridine et de l'alcool n-butylique en présence de $U(tfba)_4$ et $Eu(dpm)_3$	169
Art., 1	Corrélation des modes d'élongation C-N pour différentes symétries ponctuelles	174
Art., 2	Forces d'oscillateur pour l'anion $U(NCS)_8^{4-}$ en solution dans le nitrométhane	178
Art., 3	Transitions électroniques de l'ion $Pa(NCS)_8^{4-}$	178
5	Valeurs calculées et observées de la susceptibilité paramagnétique molaire de $U(NCS)_8 \cdot N(C_2H_5)_4$	180
6	Spectres des niveaux d'énergie électroniques observés et calculés pour $U(NCS)_8 \cdot N(C_2H_5)_4$	181
Art., 1	Les harmoniques cubiques exprimés en fonction de harmoniques sphériques de $J = 0$ à $J = 6$	188-190
Art., 2	Eléments de matrice de l'opérateur $L_z + 2 S_z$	193-196
Art., 3	Valeurs expérimentales des rapports F_4 / F_2 et F_6 / F_2 pour quelques ions f^2	199
7	Matrices des potentiels V_4 cubique et V_6 cubique	203-207
8	Valeurs propres de l'Hamiltonien de champ cristallin et multiplicités	207

9	Paramètres du champ cristallin de symétrie C_{2v} pour $U(acac)_4$ et $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	218
10	Niveaux d'énergie calculés pour $U(acac)_4$ et $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	218
11	Valeurs observées et calculées de la susceptibilité magnétique de $U(acac)_4$	220
12	Valeurs observées et calculées de la susceptibilité magnétique de $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	225

CHAPITRE IV

1	Positions des atomes dans la maille de $A-Nd_2O_3$	245
2	Termes spectroscopiques de la configuration f^3	251
3	Multipléts de la configuration f^3	251
4	Paramètres d'ion libre pour Nd^{3+} dans différentes matrices cris- tallines, sans termes d'interaction de configuration	260
5	Paramètres d'un ion libre pour $Pr III$ et Nd^{3+} dans différentes matrices cristallines, avec termes de Trees et de Judd	262
6	Paramètres de l'Hamiltonien de champ cristallin	264
7	Calcul des paramètres de champ cristallin en fonction des para- mètres intrinsèques de Newman	278
8	Paramètres intrinsèques de Newman de degré 6	281

LISTE DES FIGURES

N° de Figure	<u>CHAPITRE II</u>	Page
1	Schéma d'orbitales moléculaires pour un complexe octaédrique d'un ion de configuration $5f^1$	21
2	Coordinnence cubique de l'uranium dans UF_8Na_3	24
3	Modes normaux de vibration de l'entité XY_6	28
4	Spectre de diffusion Raman de UF_6NO solide	33
5	Spectre de diffusion Raman de $CsUCl_6$ en solution dans le nitrométhane	45
6	Spectre de diffusion Raman de $CsUCl_6$ solide	45
7	Spectre d'absorption de $CsUF_6$ d'après Reisfeld et Crosby	50
8	Systèmes d'axes appropriés à l'étude de déformations quadratique (Oxyz) ou trigonale (OXYZ)	56
9	Schéma des niveaux d'énergie de la configuration f^1 en champ cristallin octaédrique	59
10	Variation thermique de la susceptibilité paramagnétique molaire de UF_6Cs	91
11	Spectre d'absorption visible in infrarouge de UF_6NO dissous dans le propylène-carbonate	93

12	Variation thermique de la susceptibilité paramagnétique molaire de UF_8Cs_3	101
13	Variation thermique de la susceptibilité paramagnétique molaire de $\text{UF}_8(\text{NH}_4)_3$	102
14	Variation thermique du moment magnétique effectif de $\text{UF}_8(\text{NH}_4)_3$	103
15	Spectres d'absorption des complexes UF_6M , UCl_6M et UBr_6M où M est le cation $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, d'après Ryan	106
16	Spectre d'absorption électronique de $\text{UCl}_6\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4$ dissous dans SOCl_2 d'après J. Selbin, J.D. Ortego et G. Gritzner	109
17	Spectre de résonance paramagnétique électronique de UCl_6 en poudre à 77 K en bande X	113
18	Chaleur spécifique de UF_6NO entre 0,45 et 1 K	129

CHAPITRE III

1	Structure moléculaire du bis (phtalocyaninato) uranium (IV)	140
2	L'antiprisme régulier	145
3	Le dodécaèdre régulier	145
4	Relations d'ordre des 32 groupes ponctuels	153
5	Corrélation entre le polyèdre de coordination et le groupe de symétrie ponctuelle	153
6	Vue stéréoscopique d'une molécule de $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$	158
7	Vue stéréoscopique d'une molécule de $\text{U}(\text{C}_9\text{H}_7)_3\text{Cl}$	158
8	Le squelette carboné de la molécule $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2)$	159
9	Le squelette carboné de la molécule $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{n-C}_4\text{H}_9)$	159

10	Structure moléculaire du bis ($^5-(3)-1,2$ -dicarbollyl) dichloro-uranium (IV) dianion	161
11	Structure moléculaire de l'uranocène	161
	Spectre de résonance magnétique des protons de la pyridine en présence de $U(tfba)_4$	165
	Spectre de résonance magnétique des protons de l'alcool n-butylique en présence de $U(tfba)_4$	165
12	Structure cristalline de $U(NCS)_8 N(C_2H_5)_4$ d'après R. Countryman et W.S. McDonald	171
Art., 1	Spectre Raman de $U(NCS)_8 N(C_2H_5)_4$ en phase solide et dissoute	174
Art., 2	Spectres de RMN de $U(NCS)_8 N(C_2H_5)_4$ en solution	175
Art., 3	Variation thermique observée et calculée du moment magnétique effectif de $U(NCS)_8 N(C_2H_5)_4$	176
Art., 4	Spectres d'absorption optique de $U(NCS)_8 N(C_2H_5)_4$ en phase solide et dissoute à 293 K	178
13	Variation thermique du moment magnétique effectif de $U(CH_3-CO-CH-CO-CH_3)_4$	219
14	Variation thermique du moment magnétique effectif de $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	226

CHAPITRE IV

1	Niveaux d'énergie de l'ion Nd^{+++} libre	259
2	Décomposition du multiplet fondamental $^4I_{9/2}$ dans $A-Nd_2O_3$	267
3	Décomposition du multiplet fondamental $^4I_{9/2}$	269

4 et 5	Variation thermique de la susceptibilité magnétique parallèle de $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$ Fig. 4, avec les paramètres tirés du spectre d'absorption à 4 K Fig. 5, avec les paramètres tirés de la susceptibilité expérimentale et du spectre d'absorption à température ambiante	272
6	Variation thermique calculée de la susceptibilité magnétique parallèle de $\text{A-Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	276

Achévé d'imprimer
par
le CEA, Service de Documentation, Saclay
Juillet 1977

DEPOT LEGAL
3ème trimestre 1977

La diffusion, à titre d'échange, des rapports et bibliographies du Commissariat à l'Energie Atomique est assurée par le Service de Documentation, CEN-Saclay, B.P. n° 2, 91 190 - Gif-sur-Yvette (France).

Ces rapports et bibliographies sont également en vente à l'unité auprès de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, 75007 - PARIS.

Reports and bibliographies of the Commissariat à l'Energie Atomique are available, on an exchange basis, from the Service de Documentation, CEN-Saclay, B.P. n° 2, 91 190 - Gif-sur-Yvette (France).

Individual reports and bibliographies are sold by the Documentation Française, 31, quai Voltaire, 75007 - PARIS.

Edité par

le Service de Documentation

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Boîte Postale n° 2

91190 - Gif-sur-YVETTE (France)